

**Wider den aromatischen Charakter
verschiedener Metallkomplexe
des Acetylacetons**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Manfred Kuhr
Bremen

Bochum 1969

Wider den aromatischen Charakter verschiedener Metallkomplexe des Acetylacetons

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Manfred Kuhr
Bremen

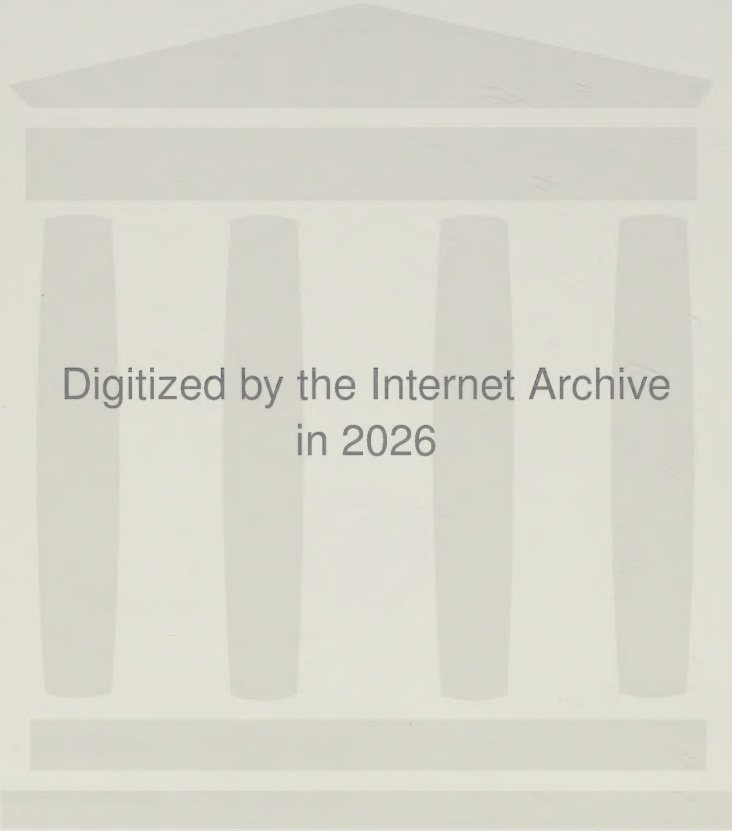
Bochum 1969



Dissertation eingereicht am:	30. Mai 1969
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 1969
Referent:	Prof. Dr. H. Musso
Korreferent:	Prof. Dr. G. Wilke

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans Musso in der Zeit von Februar 1967 bis Mai 1969 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Hans Musso danke ich für die Themenstellung, wertvolle Ratschläge und Unterstützung meiner Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546607_0040

1. Handwritten title

1. <u>Handwritten title</u>	1
2. <u>Handwritten title</u>	12
3. <u>Handwritten title</u>	13
4. <u>Handwritten title</u>	14
5. <u>Handwritten title</u>	15
6. <u>Handwritten title</u>	16
7. <u>Handwritten title</u>	17
8. <u>Handwritten title</u>	18
9. <u>Handwritten title</u>	19
10. <u>Handwritten title</u>	20

Meiner Mutter

11. Handwritten title

in Dankbarkeit gewidmet.

1. <u>Handwritten title</u>	21
2. <u>Handwritten title</u>	22
3. <u>Handwritten title</u>	23

12. Handwritten title

13. Handwritten title

1. <u>Handwritten title</u>	24
2. <u>Handwritten title</u>	25
3. <u>Handwritten title</u>	26
4. <u>Handwritten title</u>	27
5. <u>Handwritten title</u>	28
6. <u>Handwritten title</u>	29
7. <u>Handwritten title</u>	30
8. <u>Handwritten title</u>	31
9. <u>Handwritten title</u>	32
10. <u>Handwritten title</u>	33
11. <u>Handwritten title</u>	34
12. <u>Handwritten title</u>	35
13. <u>Handwritten title</u>	36
14. <u>Handwritten title</u>	37
15. <u>Handwritten title</u>	38
16. <u>Handwritten title</u>	39
17. <u>Handwritten title</u>	40
18. <u>Handwritten title</u>	41
19. <u>Handwritten title</u>	42
20. <u>Handwritten title</u>	43
21. <u>Handwritten title</u>	44
22. <u>Handwritten title</u>	45
23. <u>Handwritten title</u>	46
24. <u>Handwritten title</u>	47
25. <u>Handwritten title</u>	48
26. <u>Handwritten title</u>	49
27. <u>Handwritten title</u>	50
28. <u>Handwritten title</u>	51
29. <u>Handwritten title</u>	52
30. <u>Handwritten title</u>	53
31. <u>Handwritten title</u>	54
32. <u>Handwritten title</u>	55
33. <u>Handwritten title</u>	56
34. <u>Handwritten title</u>	57
35. <u>Handwritten title</u>	58
36. <u>Handwritten title</u>	59
37. <u>Handwritten title</u>	60
38. <u>Handwritten title</u>	61
39. <u>Handwritten title</u>	62
40. <u>Handwritten title</u>	63
41. <u>Handwritten title</u>	64
42. <u>Handwritten title</u>	65
43. <u>Handwritten title</u>	66
44. <u>Handwritten title</u>	67
45. <u>Handwritten title</u>	68
46. <u>Handwritten title</u>	69
47. <u>Handwritten title</u>	70
48. <u>Handwritten title</u>	71
49. <u>Handwritten title</u>	72
50. <u>Handwritten title</u>	73
51. <u>Handwritten title</u>	74
52. <u>Handwritten title</u>	75
53. <u>Handwritten title</u>	76
54. <u>Handwritten title</u>	77
55. <u>Handwritten title</u>	78
56. <u>Handwritten title</u>	79
57. <u>Handwritten title</u>	80
58. <u>Handwritten title</u>	81
59. <u>Handwritten title</u>	82
60. <u>Handwritten title</u>	83
61. <u>Handwritten title</u>	84
62. <u>Handwritten title</u>	85
63. <u>Handwritten title</u>	86
64. <u>Handwritten title</u>	87
65. <u>Handwritten title</u>	88
66. <u>Handwritten title</u>	89
67. <u>Handwritten title</u>	90
68. <u>Handwritten title</u>	91
69. <u>Handwritten title</u>	92
70. <u>Handwritten title</u>	93
71. <u>Handwritten title</u>	94
72. <u>Handwritten title</u>	95
73. <u>Handwritten title</u>	96
74. <u>Handwritten title</u>	97
75. <u>Handwritten title</u>	98
76. <u>Handwritten title</u>	99
77. <u>Handwritten title</u>	100

Inhaltsverzeichnis

A. THEORETISCHER TEIL

	Seite
I. Einleitung	1
II. Synthesewege	10
1. Synthesen für 3-Mesityl-acetylaceton und Modellsubstanzen	10
2. Synthesen von 3-Anthryl-acetylaceton und Modellsubstanzen	15
3. Syntheserversuche für 3-(1.4.5.8-Tetramethyl-anthryl)- acetylaceton	18
4. Syntheserversuche für 3-(2.3.6.7-Tetramethyl-anthryl)- acetylaceton	21
III. Spektren der dargestellten Acetylacetonverbindungen, ihrer Komplexe und der Vergleichsubstanzen	22
1. Schwingungsspektren	22
2. Massenspektren	26
3. NMR-Spektren	30
IV. Zusammenfassung	47

B. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

	49
Bis-(acetylaceton)-kupfer (II)	50
Bis-(acetylaceton)-beryllium	50
Bis-(acetylaceton)-palladium	51
Tris-(acetylaceton)-aluminium	51
3-Phenyl-acetylaceton	52
Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-kupfer(II)	52
Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-beryllium	52
Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-palladium	53
Tris-(3-phenyl-acetylaceton)-aluminium	53
Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III)	53

	Seite
Bis-(3-brom-acetylaceton)-kupfer(II)	54
2-Jod-mesitylen	54
3-Mesityl-acetylaceton	54
Bimesityl	55
Bis-(3-mesityl-acetylaceton)-kupfer(II)	56
Bis-(3-mesityl-acetylaceton)-beryllium	56
Bis-(3-mesityl-acetylaceton)-palladium	57
Tris-(3-mesityl-acetylaceton)-aluminium	57
Tris-(3-mesityl-acetylaceton)-kobalt(III)	58
(3-Mesityl-acetylaceton)-lithium	59
(3-Mesityl-acetylaceton)-natrium	59
(3-Mesityl-acetylaceton)-kalium	60
Phenyl-mesitylen	60
9-Brom-anthracen	61
3-Anthryl-acetylaceton	63
Bis-(3-anthryl-acetylaceton)-kupfer(II)	64
Bis-(3-anthryl-acetylaceton)-beryllium	64
Bis-(3-anthryl-acetylaceton)-palladium	65
(3-Anthryl-acetylaceton)-lithium	65
(3-Anthryl-acetylaceton)-kalium	66
9-Phenyl-anthracen	66
9-Mesityl-anthracen	66
9.9'-Bianthryl	68
2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen	68
2.3.6.7-Tetramethyl-anthrachinon	68
2.3.6.7-Tetramethyl-anthron	69
2.3.6.7-Tetramethyl-9-phenyl-anthracen	69
2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen	70
2.2'.3.3'.6.6'.7.7'-Octamethyl-9.9'-bianthryl	72
3.6-Dimethyl-phthalsäureanhydrid	73
3.6-Dimethyl-2(2.5-dimethylbenzoyl)-benzoesäure	73
1.4.5.8-Tetramethyl-anthrachinon	73
1.4.5.8-Tetramethyl-anthracen	74
2.3.6.7-Tetramethyl-9-brom-anthracen	76

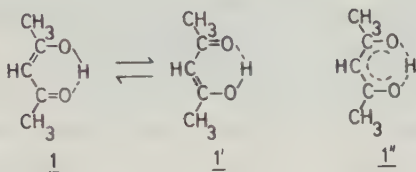
C. LITERATURVERZEICHNIS

78

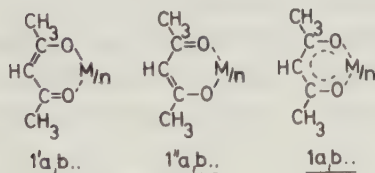
A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Wie es anhand der Schwingungsspektren isotop substituierter Derivate des Acetylacetons gezeigt werden konnte,^{1,2)} liegt in der Enolform des Acetylacetons ein rascher Wechsel der beiden tautomeren Strukturen 1 $\rightleftharpoons$ 1' vor, nicht jedoch die mesomere Form 1''

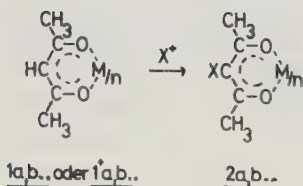
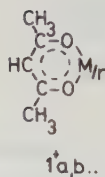
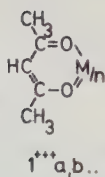
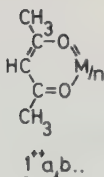


Hingegen deuten die Schwingungsspektren der isotop substituierten Metallchelate des Acetylacetons^{1,2)} in Lösung und im Kristall darauf hin, daß hier ein vollständiger Bindungsausgleich 1'a,b... - 1''a,b... im Sinne von 1a,b... vorliegt.



Auch zahlreiche Röntgenstrukturanalysen verschiedener Genauigkeit³⁾ zeigen dies und liefern ferner den Hinweis, daß die Acetylacetonatringe fast eben sind.

Darüber hinaus schlugen schon M. Calvin und K.W.Wilson⁴⁾ eine noch weitergehende Delokalisierung der π -Elektronen des Chelatringes über das Metallatom hinaus vor, im Sinne "benzoider" Resonanzstrukturen 1⁺⁺a,b... - 1⁺⁺⁺a,b... (bzw. 1⁺a,b...).

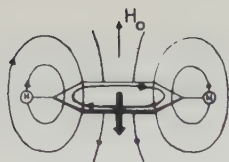


X = Cl, Br, I, SCN, SAR, SCl, NO₂, CH₂Cl,
CH₂N(CH₃)₂, COR, CHO.
M = Be, Cu, Pd, Al, Fe, Co.
n = 2, 3.

Auch die zahlreichen Arbeiten⁵⁻¹⁶⁾ über die leichte elektrophile Substituierbarkeit des zentralen Wasserstoffatoms in 1a,b... oder 1⁺a,b... zu 2a,b... unter Erhaltung des Chelatringes schienen tatsächlich darauf hinzuweisen, daß in den Acetylacetonaten ein gewisser aromatischer oder quasiaromatischer¹⁷⁾ Charakter vorliegt.

Neuerdings sind die Kriterien für den aromatischen Charakter von Verbindungen mehr physikalischer Art: So z.B. der Betrag der Resonanzenergie oder der der diamagnetischen Suszeptibilität¹⁸⁾. Wohl das empfindlichste Kriterium¹⁹⁾ für den aromatischen Charakter ist das Auftreten eines Ringstromes^{20, 21)}, zu erkennen an einer diamagnetischen oder paramagnetischen Verschiebung der Signale bei der kernmagnetischen Resonanzuntersuchung.

Bringt man nämlich eine typisch aromatische Verbindung, wie Benzol 3, in ein Magnetfeld, so kreisen, falls die Ebene des Benzols senkrecht zu den Feldlinien steht, die π -Elektronen um die sechszählige Symmetrieachse des Benzols. Es tritt - ähnlich wie in einer Drahtschleife - ein Kreisstrom auf, der wiederum einen magnetischen Dipol erzeugt, der dem angelegten H₀-Feld entgegenge-



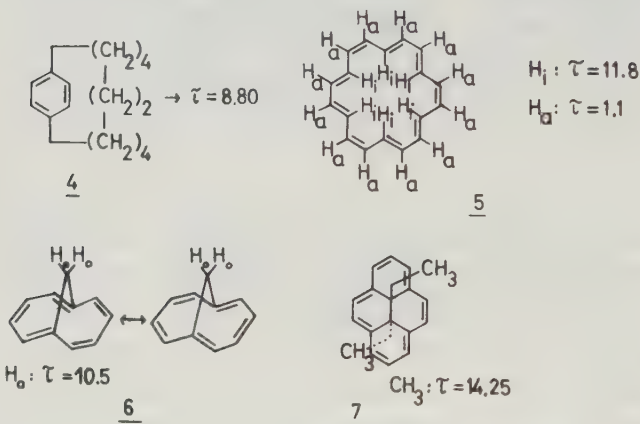
3

richtet ist. Dadurch wird oberhalb und unterhalb der Ringebene das äußere Feld geschwächt, am Ort der aromatischen Protonen wird es verstärkt.

Die Größe dieses Ringstromeffektes läßt sich abschätzen, wenn man das durch den Kreisstrom erzeugte Feld durch einen festen Dipol in der Mitte des Benzolringes ersetzt^{20, 22, 23}). Die so für aromatische Protonen berechnete Verschiebung gegenüber olefinischen sollte - 1.78 ppm betragen, was gut mit den - 1.48 ppm übereinstimmt, die man experimentell für Benzol gegenüber Cyclohexadien findet. Bei genaueren Berechnungen des Ringstromeffektes^{24, 25}) wurden anstelle eines festen Dipols zwei kreisende π -Elektronenwolken unterhalb und oberhalb der Ringebene gesetzt. Die so berechnete Verschiebung der Protonen des Benzols betrug - 1.50 ppm, was sehr gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Darüber hinaus gelang es C.E. Johnson und F.A. Bovey²⁵⁾, räumliche Verteilungsfunktionen für das induzierte Magnetfeld aufzustellen. Dabei ergab sich allgemein, daß die diamagnetische Abschirmung senkrecht zur Ringebene stärker ausgeprägt ist und über größere Entfernungen wirkt als die paramagnetische Abschirmung in der Ringebene.

Obwohl J.I. Musher^{26),27)} Ringstromeffekte völlig verneint und die beobachteten Verschiebungen auf lokale Anisotropien zurückführt, weisen vor allem J.M. Gnidis und R. West²⁸⁾ darauf hin, daß das Ringstrommodell besonders geeignet sei, die Verschiebung der Signale für Protonen oberhalb der Ringebene und innerhalb des Ringes eines aromatischen Systems nach höheren Feldern zu erklären. Eindrucksvolle Bestätigungen hierfür sind z.B. die NMR-Messungen an 1.4-Polymethylenbenzolen²⁴⁾, wie z.B. 4, an Cyclophanen²⁹⁾, beim 18-Annulen³⁰⁾ 5, beim 1.6-Methano-cyclodecapenten^{31, 32)} 6, sowie

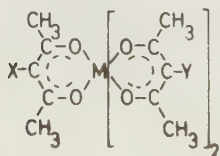
beim trans-15.16-Dimethyl-dihydro-pyren^{33) 7}



Neuerdings halten einige Autoren^{34 - 36)} die Berechnungen von C.E. Johnson und F.A. Bovey²⁵⁾ für überschätzt und führen einen Teil der beobachteten Verschiebungen auf lokale Anisotropieeffekte zurück. In einer Regressionsanalyse findet z.B. H.P. Figey³⁷⁾, daß von der beobachteten Verschiebung des Benzols nur - 1.15 ppm auf den Ringstromeffekt zurückzuführen sind, was gegenüber dem Wert von C.E. Johnson und F.A. Bovey²⁵⁾ einen Faktor von 0.77 ausmacht.

Auch auf das Gebiet der Acetylacetonate wurde der Ringstromeffekt übertragen, wobei die Resultate der NMR-Messungen unterschiedlich interpretiert wurden.

So führten J.P. Collman, R.L. Marshall und W.L. Young³⁸⁾, sowie W.L. Young³⁹⁾ Unterschiede in den Methylprotonensignalen unsymmetrisch substituierter

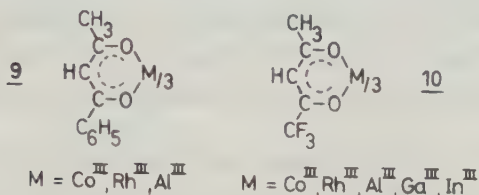


$M = Rh^{III}, Co^{III}$

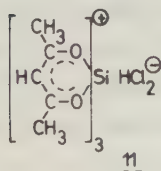
$X = H, Cl, CH_3CO, CH_3CH_2CH_2CO,$
 $C_6H_5CO, CH_2OCH_2CH_3, CHO.$

$Y = H, Cl, CH_3CO, C_6H_5CO, CHO,$
 $SCN, NO_2.$

Acetylacetonate 8 auf "long range" Anisotropieeffekte zurück, beruhend auf verschiedenen Ringstromintensitäten in den Acetylacetonatringen. Jedoch waren die Verschiebungen gering (1-2 Hz bei 60 MHz); außerdem zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen an neutralen trans-Benzoylacetonaten⁴⁰⁾ 9 und -Trifluoracetylacetonaten⁴¹⁾ 10 ebenfalls eine Nichtäquivalenz der Methinprotonensignale, die hier nur aus Symmetriegründen, nicht jedoch auf Grund verschiedener Ringstromintensitäten zu erklären war.



R.E. Hester⁴²⁾ untersuchte das Tris-(acetylaceton)-siliciumchlorid 11 NMR-spektroskopisch und stellte dabei für das Methinprotonensignal eine Verschie-

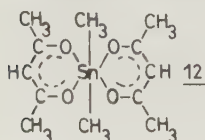


bung von 0.86 ppm nach niederen Feldern gegenüber dem Methinprotonensignal (der Enolform) des Acetylacetons fest und führte dies auf eine beträchtliche benzoide Resonanz im Chelatring zurück. Hierbei wurde jedoch die Ladung des Komplexes völlig vernachlässigt: Bekannt sind z.B. die außerordentlich großen

Verschiebungen nach niederen Feldern bei Aryl⁴³⁾- und Alkylcarboniumionen⁴⁴⁾ gegenüber den neutralen Verbindungen. R.H. Holm und F.A. Cotton⁴⁵⁾ vermaßen die Methinprotonensignale zehn neutraler Acetylacetonate und stellten keinerlei Anzeichen eines Ringstromes fest. Auch J.A.S. Smith und J.D. Thwaites⁴⁶⁾ untersuchten eine Reihe neutraler Acetylacetonate und erkannten, daß hier bei den meisten Komplexen das Methinprotonensignal sogar leicht nach höherem Feld gegenüber dem Methinprotonensignal der Enolform des Acetylacetons verschoben ist, so daß eventuelle Ringstromeffekte durch andere Effekte überlagert sein mußten.

A.J. Carty, D.G. Tuck und E. Bullock⁴⁷⁾ wiesen darauf hin, daß die von ihnen festgestellte paramagnetische Verschiebung des C-3-Protonensignals verschiedener Metallacetylacetonate auch ohne Beteiligung eines Ringstromeffektes durch starke ionogene oder kovalente Bindungen zustande kommen könnte. Ferner stellten die Autoren fest, daß beim Bis-(acetylaceton)-beryllium - der Verbindung mit der größten paramagnetischen Verschiebung - "benzoide" Strukturen wegen der energetisch ungünstigen Lage der 3p- und 3d-Orbitale des Berylliums höchst unwahrscheinlich sind. Die Autoren schlossen jedoch bei höheren Elementen auf Grund der Theorie von D.P. Craig und G. Doggett⁴⁸⁾ zumindest die Beteiligung eines Ringstromeffektes nicht aus.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des trans-Bis-(acetylaceton)-zinn-dimethyls⁴⁹⁾ 12 zeigte ebenfalls keine Anzeichen eines Ringstromes, da das Signal der Methylgruppen oberhalb und unterhalb der Chelatringe sogar



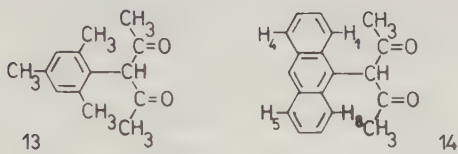
um 0.42 ppm gegenüber dem des Zinn-tetramethyls nach niederen Feldern verschoben ist. Allerdings liegen die Methylgruppen hier in unmittelbarer Nähe des durch Heteroatome gebildeten Teiles der Chelatringe, wo der Ringstrom erwartungs-

gemäß nicht so groß sein sollte.

Auch R.G. Linck und R.E. Sievers⁵⁰⁾ stellten fest, daß bei einem Ring mit so vielen Heteroatomen wie dem Acetylacetonatring der Ringstrom gering sein sollte. J.A.S. Smith und E.J. Wilkins⁵¹⁾ sowie R.C. Fay und N. Serpone⁵²⁾ untersuchten zahlreiche neutrale, kationische und anionische Acetylacetonate und konnten die Lage der Methylprotonensignale und der Methinprotonensignale lediglich auf Grund elektrischer Feldeffekte erklären - ohne Zuhilfenahme des Ringstrommodelles. Durch die Einführung eines einfachen Punktladungsmodelles gelang es ihnen, die chemische Verschiebung der Methylprotonen und des Methinprotons zu berechnen; die dabei resultierenden Werte stimmten ausgezeichnet mit den gemessenen überein.

Betrachtet man also die bisher bekannten Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Acetylacetonaten, so ist nicht klar zu entscheiden, ob diese Verbindungen aromatisch sind oder nicht.

Deshalb sollen in der vorliegenden Arbeit 3-Mesityl-acetylaceton 13 und 3-Anthryl-acetylaceton 14 hergestellt werden, denn die NMR-Spektren der Metallkomplexe können eine eindeutige Antwort auf die Frage geben, ob den Chelatringen ein Ringstromeffekt und damit ein aromatischer Charakter zukommt.

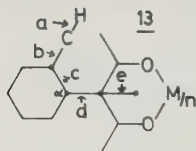


Die Röntgenstrukturanalyse des analogen Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-kupfer(II)⁵³⁾ hatte ergeben, daß der Phenylring um 70° gegenüber dem praktisch ebenen Acetylacetonatring verdreht ist. In den Chelaten von 13 und 14 sollten demnach die Ebenen des Mesityl- bzw. Anthrylrestes etwa senkrecht zu der des Acetylacetonringes stehen. Somit würden sich die beiden o-ständigen Methylgruppen des Mesitylrestes, bzw. die beiden 1.8-Protonen des Anthrylrestes oberhalb und unterhalb der Acetylacetonatebene befinden. Beim Auftreten eines Ringstromes in den Komplexen von 13 und 14 sollten in den NMR-Spektren diamagnetische Verschiebungen der o-ständigen Methylgruppen gegenüber der p-ständigen Methylgruppe bei 13, bzw. der 1.8- gegenüber den 4.5-Protonen bei 14 zu beobachten sein.

Ein Vorteil in der Verwendung dieser beiden substituierten Acetylacetonderivate besteht darin, daß die hier interessierenden Protonen nicht in der Ebene des Acetylacetonrestes liegen, somit weit weniger polaren Effekten ausgesetzt sind^{51,52)}.

Unter Annahme eines benzolähnlichen Charakters der Komplexe von 13 und 14 läßt sich - mit der Annahme bestimmter Atomabstände und Winkel (siehe Skizze 1^{53, 54)}) an Hand der Tabellen von C.E. Johnson und F.A. Bovey²⁵⁾ - eine Verschiebung der Signale

Skizze 1:



$$a = 1.09 \text{ \AA}$$

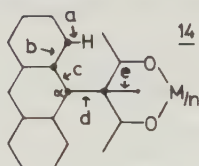
$$b = 1.54 \text{ \AA}$$

$$c = 1.39 \text{ \AA}$$

$$d = 1.49 \text{ \AA}$$

$$e = 1.39 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 120^\circ$$



$$a = 1.09 \text{ \AA}$$

$$b = 1.43 \text{ \AA}$$

$$c = 1.40 \text{ \AA}$$

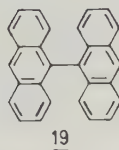
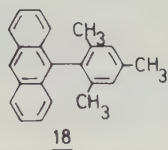
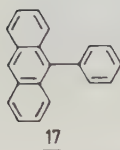
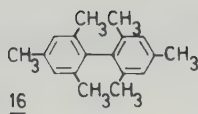
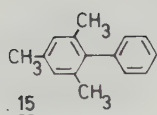
$$d = 1.49 \text{ \AA}$$

$$e = 1.39 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 120^\circ$$

der o-ständigen Methylgruppen, bzw. der 1.8-Protonen um 0.50 ppm, bzw. 0.90 ppm nach höheren Feldern erwarten. Berücksichtigt man den Faktor von H.P. Figey³⁷⁾, so reduzieren sich diese Werte auf 0.38, bzw. 0.69 ppm.

Als typisch aromatische Vergleichsubstanzen sollten im Falle des 3-Mesityl-acetylacetons 13 das Phenyl-mesitylen 15 und das Bimesityl 16, beim 3-Anthryl-acetylacetone 14 das 9-Phenyl-anthracen 17, 9-Mesityl-anthracen 18 und 9.9'-Bianthryl 19 dienen.



II. Synthesewege

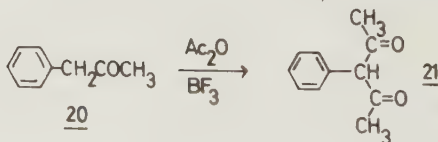
1. Synthesen für 3-Mesityl-acetylaceton 13 und Modellsubstanzen

Im folgenden werden die möglichen Wege zur Synthese von 13 beschrieben. Hierbei sind zwei verschiedene Synthesarten zu unterscheiden:

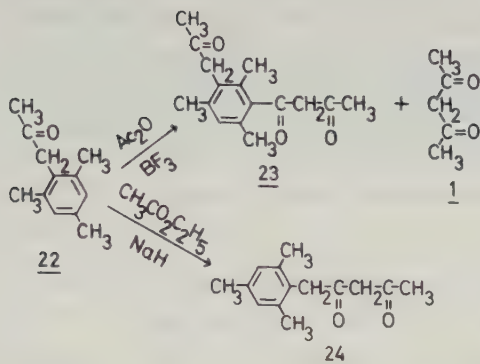
- a) Bei den Wegen 1 - 7) enthalten die Ausgangsprodukte bereits eine Ketofunktion, die zweite soll durch eine Acylierung in die Benzylstellung, eine Grignardreaktion oder eine Verseifung eingeführt werden.
- b) In den Reaktionen 8 - 11) wird versucht, den Mesityl- mit dem Acetylacetonrest zu verknüpfen.

Weg 1 + 2):⁵⁵⁾

C.R. Hauser und R.M. Manyik⁵⁶⁾ beschrieben die Synthese von 3-Phenylacetylaceton 21 durch Einwirken von Acetanhydrid/Bortrifluorid auf Phenylaceton 20

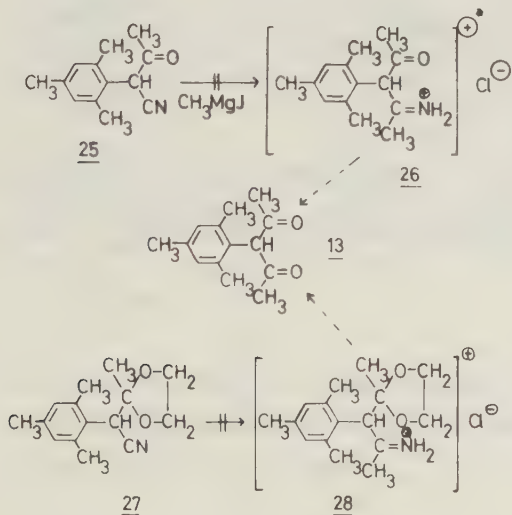


Umsetzung von Mesitylacetone 22 mit Acetanhydrid/Bortrifluorid führte jedoch unter Kernacylierung zu 1-(2-Acetonil-mesityl-(4))-butandion-(1.3) 23 (17 - 40%), sowie zum Selbstkondensationsprodukt des Acetanhydrids, dem Acetylaceton 1 (9 - 25 %). Die Reaktion von Mesitylacetone 22 mit Natriumhydrid/Essigester lieferte wie erwartet⁵⁷⁾ nur 1-Mesityl-acetylaceton 24 in 46 %iger Ausbeute.



Weg 3 und 4):⁵⁵⁾

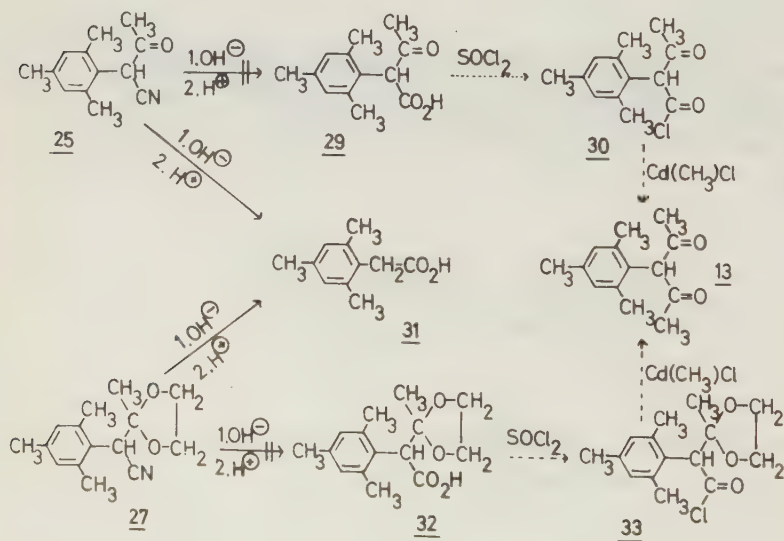
Umsetzung von α -Mesityl-acetoacetonitril 25 mit Methylmagnesiumjodid in absolutem Xylol - analog der Darstellung von Mesitylaceton 22⁵⁸⁾ - führte nicht zum gewünschten Ketiminhydrochlorid 26, sondern lieferte nur 25 in 71 % zurück.



Um eine Reaktion der Carbonylgruppe von 25 mit dem Grignardreagenz bei schärferen Versuchsbedingungen zu vermeiden, wurde das entsprechende α -Mesityl-acetoacetonitril-äthylenketal 27 mit Methylmagnesiumjodid in Anisol und Di-n-Butyläther umgesetzt. Es entstand nicht das erwartete Ketiminhydrochlorid 28; vielmehr resultierten nur teerige Produkte.

Weg 5 und 6)⁵⁵⁾:

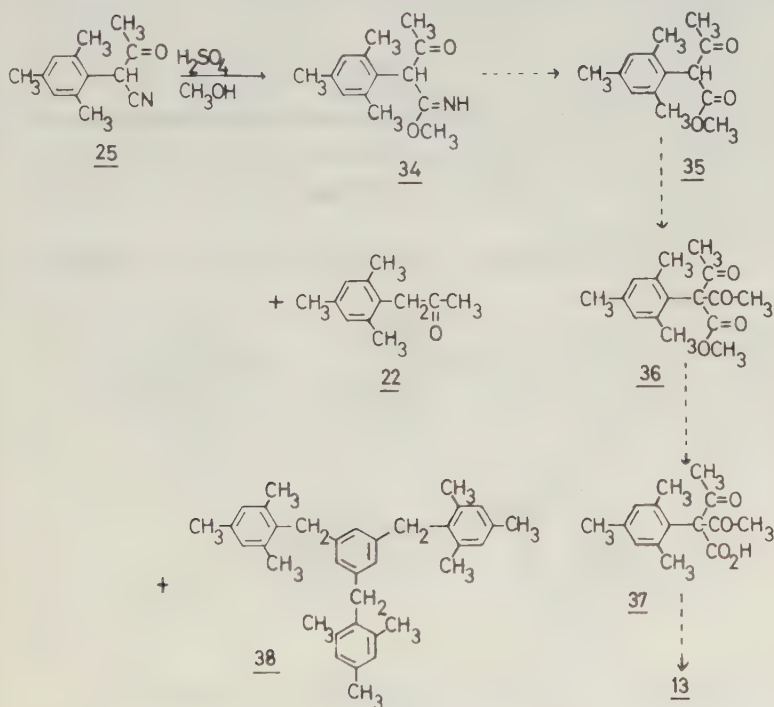
Die alkalische Verseifung von α -Mesityl-acetoacetonitril 25 lieferte trotz vorsichtiger Aufarbeitung in der Kälte nicht die gewünschte α -Mesityl-acetessigsäure 29, sondern unter Säurespaltung in 70 %iger Ausbeute die Mesitylessigsäure 31



Mesitylessigsäure 31 entstand auch unerwartet in 72 %iger Ausbeute bei der alkalischen Verseifung des α -Mesityl-acetoacetonitril-äthylenketals 27

Weg 7⁵⁵⁾:

Die Reaktion von α -Mesityl-acetoacetonitril 25 mit konzentrierter Schwefelsäure in Methanol - analog⁵⁹⁾ - führte nur in 2.3 % zum α -Mesitylacetessigsäureimido-methylester 34. Hauptprodukte waren das Decarboxylierungsprodukt Mesitylaceton 22 (52 %), sowie dessen trimeres Kondensationsprodukt 1.3.5-Tris-(α -isoduryl)-benzol 38 (8.3 %).



Die Ausbeute an 34 erschien zu gering, um damit noch die weiteren Reaktionen (über 35, 36, 37 nach 13) durchführen zu können.

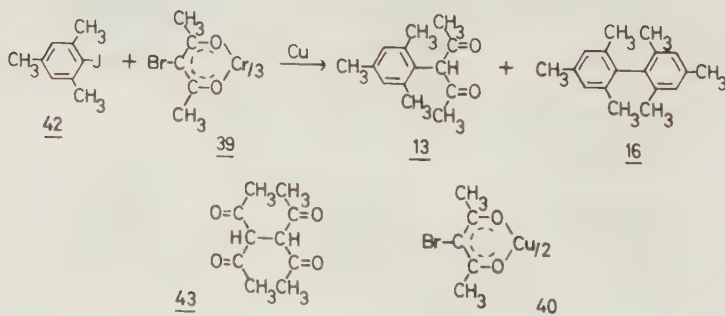
Weg 8, 9 und 10)⁵⁵⁾:

Die Umsetzung von Lithium-mesityl mit 3-Brom-acetylaceton bzw. Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 oder Bis-(3-brom-acetylaceton)-kupfer(II) 40 in THF lieferte lediglich die Ausgangsprodukte, bzw. die daraus entstandenen Hydrolyseprodukte.

Desgleichen verliefen die Reaktion von 2-Brom-mesitylen 41 auf (Acetylaceton)-natrium - analog ⁶⁰⁾ - sowie die Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid 41a mit Bis-(3-brom-acetylaceton)-kupfer(II) 40 negativ.

Weg 11:

Es gelang jedoch, 3-Mesityl-acetylaceton 13 durch die Ullmann-Reaktion von Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 mit 2-Jodmesitylen 42 in 40 %iger Ausbeute zu erhalten; hierbei entstand auch in 8 %iger Ausbeute das als Modellsubstanz benötigte Bimesityl 16



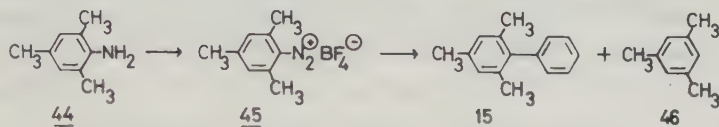
Das andere symmetrische Produkt, das Tetraacetyläthan 43, ließ sich nicht isolieren.

Die Ullmann-Reaktion von 2-Jod-mesitylen 42 mit dem thermisch nicht sehr stabilen Bis-(3-brom-acetylaceton)-kupfer(II) 40 verlief negativ.

Die Komplexe von 13 wurden nach den für Acetylaceton üblichen Methoden hergestellt.

Synthese von Phenyl-mesitylen 15:

Phenyl-mesitylen 15 wurde in einer Gomberg-Bachmann-Hey-Variante nach R.A. Abramovitch und J.G. Sacha⁶¹⁾ hergestellt: Mesidin 44 wurde diazotiert, das Diazoniumsalz als Tetrafluorborat 45 isoliert und mit Benzol in Gegenwart von absolutem Pyridin in 8 %iger Ausbeute zu 15 umgesetzt;

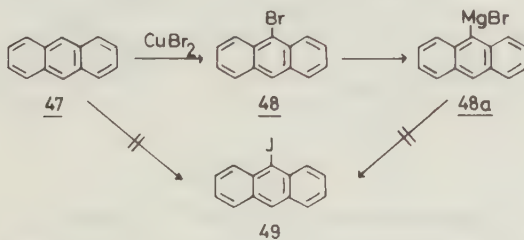


als Hauptprodukt (72 %) entstand dabei Mesitylen 46.

2. Synthese von 3-Anthryl-acetylaceton 14 und Modellsubstanzen

a) Synthese von 14:

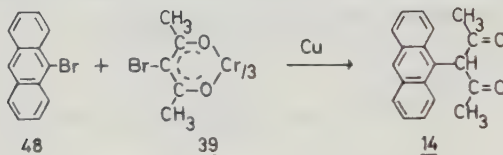
Für die Synthese von 3-Anthryl-acetylaceton 14 war - in Analogie zur Darstellung von 3-Mesityl-acetylaceton 13 - die Umsetzung von 9-Jod-anthracen 49 mit Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 in einer Ullmann-Reaktion geplant.



Die Synthese von 9-Jod-anthracen 49 bereitete jedoch unerwartet Schwierigkeiten: Zwar ließ sich 9-Brom-anthracen 48 glatt in 78 %iger Ausbeute nach D.C. Nonhebel⁶²⁾ aus Anthracen 47 herstellen, die weitere Umsetzung des 9-Anthrylmagnesiumbromids 48a mit Jod nach⁶³⁾ lieferte jedoch stets ein mit

viel Anthracen 47 verunreinigtes 9-Jod-anthracen 49. Einige Versuche, direkt von 47 nach 49 zu gelangen, verliefen ebenso negativ.

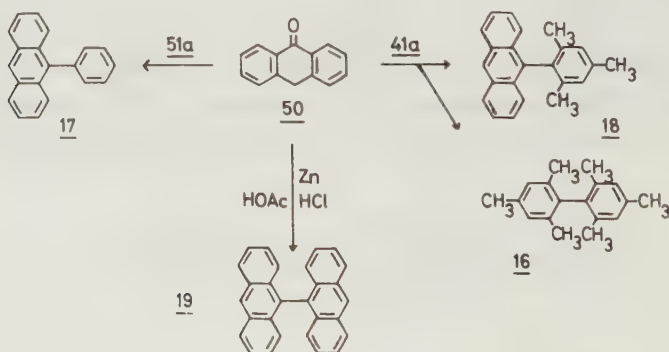
So wurde 9-Brom-anthracen 48 mit Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 in einer Ullmann-Reaktion umgesetzt und lieferte 14 in 7 %iger Ausbeute.



Die Komplexe von 14 wurden wie bei 3-Mesityl-acetylaceton 13 erhalten.

b) Synthese der Modellsubstanzen zu 14

Als Ausgangsprodukt der Vergleichsubstanzen 9-Phenyl-anthracen 17, 9-Mesityl-anthracen 18 und 9,9'-Bianthryl 19 diente Anthron 50.



Reaktion von 50 mit Phenylmagnesiumbromid 51a nach ⁶⁴⁾ lieferte 17 in 28 %iger Ausbeute; die gleiche Umsetzung mit Mesitylmagnesiumbromid 41a ergab unter drastischeren Bedingungen 3 % 9-Mesityl-anthracen 18 neben 1.5 % Bimesityl 16.

Das Anthron 55 selbst wurde folgendermaßen hergestellt:

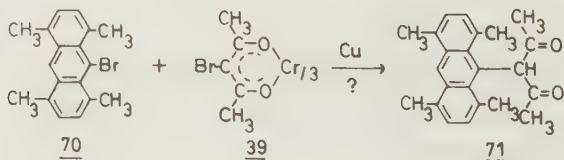
Reaktion von o-Xylol⁶⁶⁾ 52 mit Methylenchlorid in Gegenwart von AlCl_3 lieferte 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53 in 19 %iger Ausbeute; die Oxidation von 53 zum entsprechenden Anthrachinon 54 mit CrO_3 in Eisessig verlief fast quantitativ (96 %). Die Reduktion von 54 zum Anthron 55 gelang in 72 %iger Ausbeute mit Aluminiumpulver in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Reaktion von 55 mit Phenylmagnesiumbromid 51a ergab neben 8 % Biphenyl 56 in 16 % das 2.3.6.7-Tetramethyl-9-phenyl-anthracen 57; Umsetzung von 55 mit Mesitylmagnesiumbromid 41a lieferte neben 58 % Mesitylen 46, 5 % Bimesityl 16 und leider in sehr geringen Ausbeuten (1.6 %) 2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen 58 sowie 0.7 % 2.2'.3.3'.6.6'.7.7'-Octamethyl-9.9'-bianthryl 59. 59 schließlich entstand auch neben 16 % 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53 in 12 %iger Ausbeute aus 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55 durch reduktive Verknüpfung mit Zinkpulver in einem Eisessig-Salzsäuregemisch⁶⁵⁾.

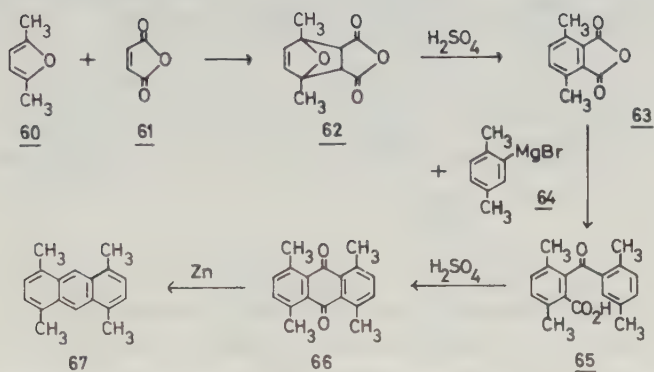
3. Synthesversuche für 3-(1.4.5.8-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 71

Das 3-(1.4.5.8-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 71 sollte gegenüber dem unsubstituierten 3-Anthryl-acetylaceton 14 ein wesentlich einfacheres NMR-Spektrum ergeben.

Deshalb wurde in Analogie zur Darstellung von 3-Mesityl-acetylaceton 13 und 3-Anthryl-acetylaceton 14 versucht, durch eine Ullmann-Reaktion von 1.4.5.8-Tetramethyl-9-brom-anthracen 70 mit Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 zu 71 zu gelangen.



Dazu war zunächst die Darstellung des 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracens 67 erforderlich:

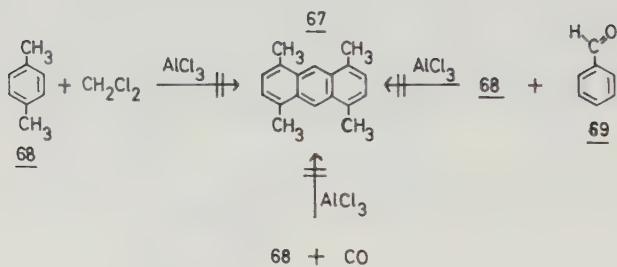


3.6-Dimethylphthalsäureanhydrid⁶⁷⁾ 63 wurde in 36 % gewonnen durch eine Diels-Alder-Reaktion von 2.5-Dimethylfuran 60 mit Maleinstäureanhydrid 61 und Dehydratation des entstandenen Adduktes 62 durch Schwefelsäure. Die aus Brom-p-xylol⁶⁸⁾ hergestellte Grignardverbindung 64 wurde nach W.Carruthers⁶⁹⁾ mit 63 umgesetzt und lieferte in 34 %iger Ausbeute die 3.6-Dimethyl-2-(2.5-dimethyl-benzoyl)-benzoesäure 65. Cyclisierung von 65 zum 1.4.5.8-Tetramethyl-anthrachinon 66 gelang in 89 % durch Behandeln von 65 mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur. Die Reduktion des Anthrachinons 66 zum 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracen 67 erfolgte in 32 %iger Ausbeute durch Zinkstaubschmelze nach E. Clar⁷⁰⁾.

Versuche, das Anthracen 67 auf einfacherem Wege zu gewinnen, verliefen negativ:

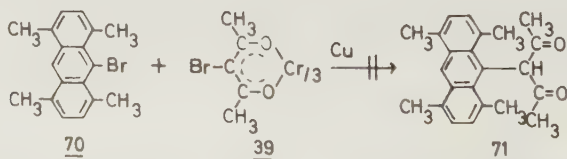
So lieferte die Reaktion von p-Xylol 68 mit Methylenchlorid und $AlCl_3$ - analog der Darstellung von 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen⁶⁶⁾ 63 - nur braunschwarze Teere, die sich weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch

Chromatographie reinigen ließen.



Umsetzung von 68 mit Benzaldehyd 69 und AlCl_3 nach H. Ellison und D.H. Hey⁷¹⁾ ergab in nur 3 % ein unsaures Anthracen 67. Auch die von E.W. Crandall, C.H. Smith und R.C. Horn⁷²⁾ ausgearbeitete Umsetzung von 68 mit Kohlenmonoxid und AlCl_3 bei erhöhtem Druck ergab 67 lediglich in 1.4 % als unsaures Produkt.

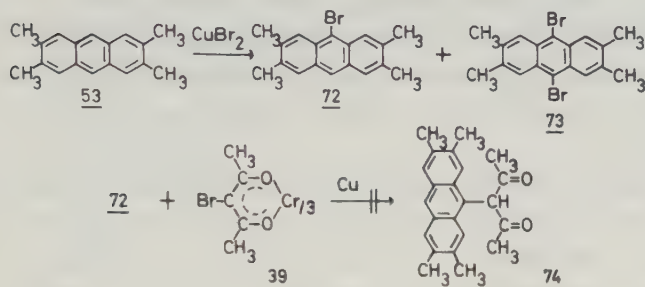
Die Bromierung des 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracens 67 nach D.C. Nonhebel⁶²⁾ mit Kupfer (II)-bromid gelang trotz erheblich verlängerter Reaktionsdauer nur unvollkommen zum 1.4.5.8-Tetramethyl-9-brom-anthracen 70; hierbei dürfte wohl die sterische Hinderung der 9-Stellung durch die benachbarten Methylgruppen eine Rolle spielen.



Die Ullmann-Reaktion der mit dem 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracen 67 verunreinigten 9-Brom-Verbindung 70 mit dem Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 verlief negativ: Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rohproduktes ließ bisher kein 3-(1.4.5.8-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 71 erkennen.

4. Syntheseversuche für 3-(2.3.6.7-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 74

Auch 74 sollte gegenüber dem 3-Anthryl-acetylaceton 14 ein wesentlich einfacheres NMR-Spektrum haben.



Bromierung von 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53 nach D.C. Nonhebel⁶²⁾ lieferte in 77 %iger Ausbeute die 9-Brom-verbindung 72, die mit 8 % der 9.10-Dibrom-verbindung 73 verunreinigt war.

Die Ullmann-Reaktion von 72 mit Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 verlief negativ: Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rohproduktes lieferte lediglich den Hinweis auf entstandenes 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53, das 3-(2.3.6.7-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 74 konnte nicht nachgewiesen werden.

III. Spektren der dargestellten Acetylacetonverbindungen, ihrer Komplexe und der Vergleichsubstanzen.

1. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren der dargestellten Acetylacetone, nämlich des 3-Phenyl-acetylacetons 21, 3-Mesityl-acetylacetons 13 und des 3-Anthryl-acetylacetons 14 zeigen (in KBr) wenig strukturierte, breite Banden. Die sehr breite Bande bei 1600 cm^{-1} ist jedoch zu ihrer Charakterisierung gut geeignet, da sie nach L.J. Bellamy⁷³⁾ typisch für chelierte β -Diketone ist.

Interessanter sind die IR-Spektren der Acetylacetonat-Komplexe: Die Komplexe des unsubstituierten Acetylacetons 1 besitzen zwei starke und scharfe Banden bei 1570 und etwa $1520 - 1530\text{ cm}^{-1}$. Untersuchungen an isotopt substituierten Acetylacetonaten⁷⁴⁾ haben dabei gezeigt, daß die erste Bande der symmetrischen $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, die zweite hingegen der antisymmetrischen Valenzschwingung der gewinkelten $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Teilgruppe zuzuordnen ist. Die Substitution des Acetylacetonatringes bei 13, 14 und 21 bewirkt hingegen, daß das Dublett im Bereich von $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$ in eine Bande zwischen 1550 und 1590 cm^{-1} zusammenfällt. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen von R.P. Dryden und A. Winston⁷⁵⁾. Auch das Verschwinden der schwachen C-H-Spreizschwingung (in-plane) bei 1190 cm^{-1} in den Komplexen von 13, 14 und 21 ist charakteristisch für eine Ringsubstitution.

Bei gleichem Substituenten sind die Spektren der Komplexe im Bereich von $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ sehr ähnlich und somit unabhängig von dem jeweiligen Metall, denn die typischen Metall-Sauerstoffschwingungen treten erst unterhalb 500 cm^{-1} auf.

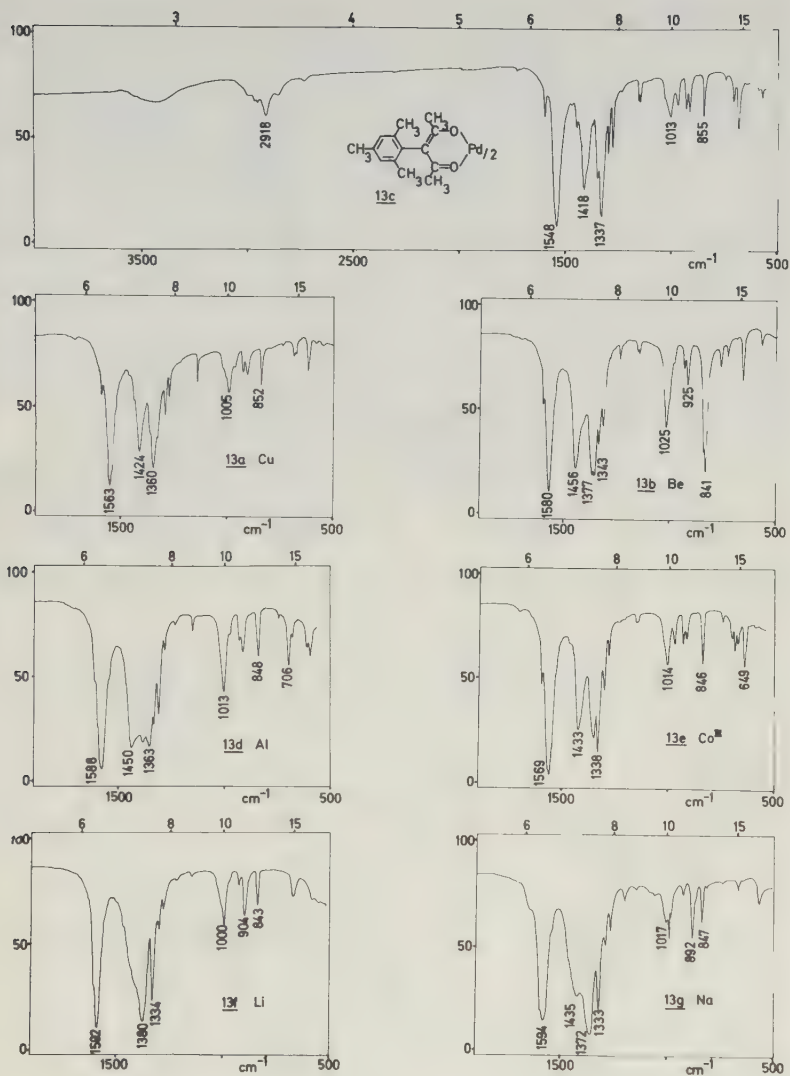


Abb. 1: IR-Spektren einiger Komplexe in KBr.

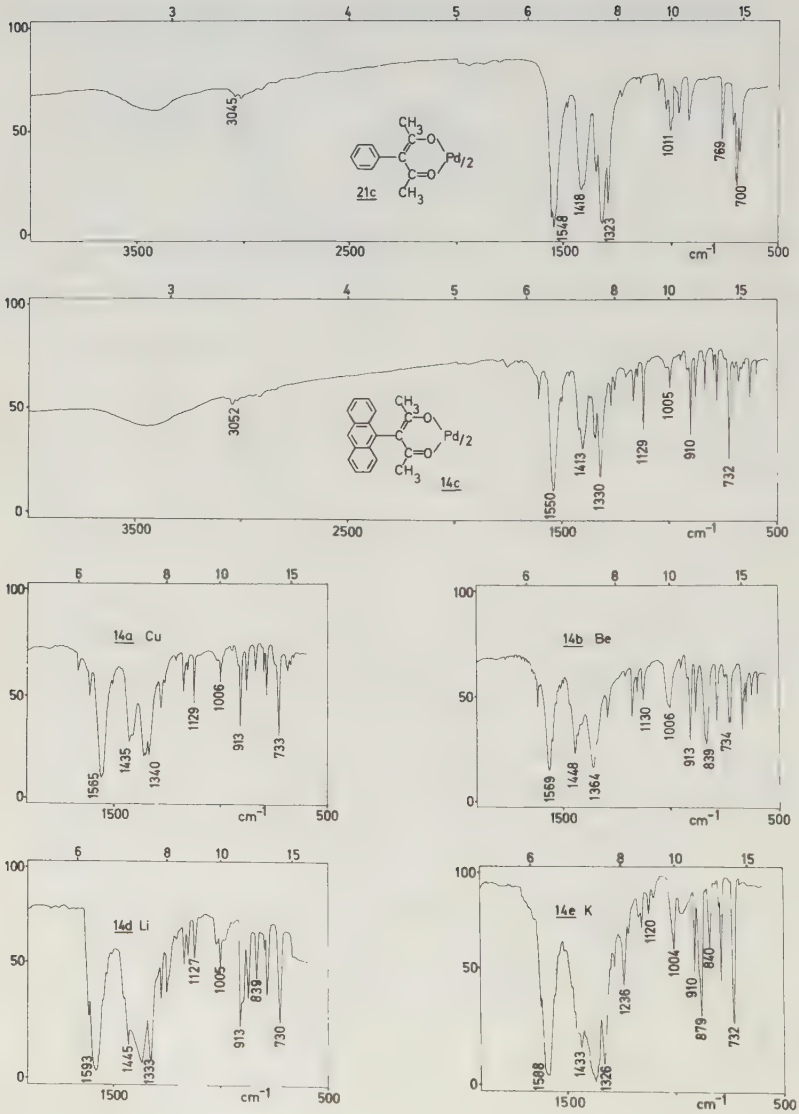


Abb 2: IR-Spektren einiger Komplexe in KBr.

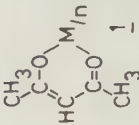
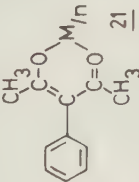
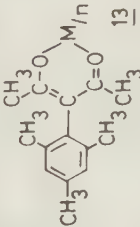
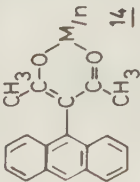
M = n =	Li 1	Na 1	K 1	Cu ^{II} 2	Be 2	Pd 2	Al 3	Co ^{III} 3
	—	—	—	1576 1533 1188	1576 1530 1189	1567 1519 1198	1591 1533 1188	—
	—	—	—	1570	1578	1548	1585	—
	1592	1594	1590	1563	1580	1548	1588	1569
	1593	—	1588	1565	1569	1550	—	—

Tabelle 1: IR-Banden einiger Komplexe zwischen 1500 - 1600 cm⁻¹ (KBr).

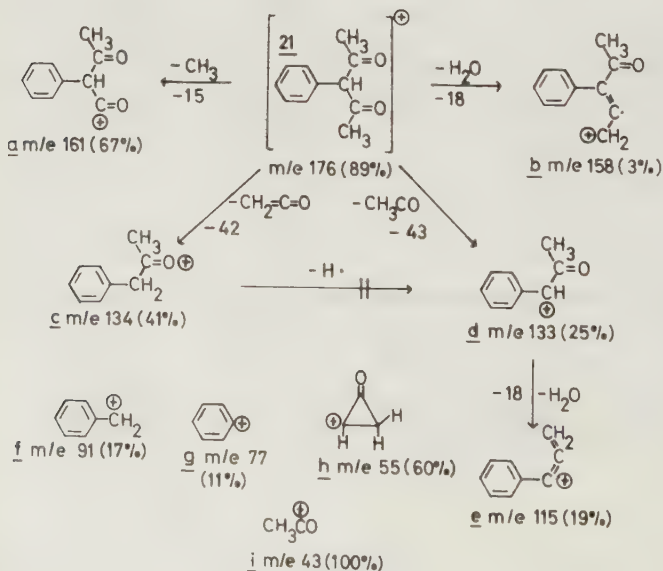
Tabelle 1 gibt die Frequenzlage der Bande zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} einiger Komplexe von 13, 14 und 21 in KBr an. Aufgenommen wurden ferner einige Komplexe des unsubstituierten Acetylacetons 1, bei denen auch die Lage der erwähnten C-H-Spreizschwingung angegeben wurde.

2. Massenspektren

a) 3-Phenyl-acetylaceton 21

Das Massenspektrum von 21 (Zerfallschema 1) zeigt einige Fragmentierungsreaktionen, die auch bei anderen Acetylacetonen⁷⁶⁾ zu beobachten sind: So z.B. den relativ großen M-15-Peak a, der dem Verlust einer Methylgruppe entspricht und der M-H₂O-Peak b.

Zerfallschema 1:



Charakteristisch für β -Diketone ist der Verlust von Keten der zum M-42-Peak c führt. Der Verlust einer intakten Acetylgruppe ergibt den M-43-Peak d, der weiter zerfällt unter Wasserabspaltung zu e⁷⁶⁾. Versuche mit deuteriertem 3-Benzyl-acetylaceton⁷⁶⁾ zeigten übrigens, daß nicht der Übergang c $\rightarrow$ d erfolgt unter Abstraktion eines Wasserstoffradikals.

Auch die restlichen Peaks bei m/e 91 (f), 77 (g), 55 (h) und 43 (i) können eindeutig zugeordnet werden.

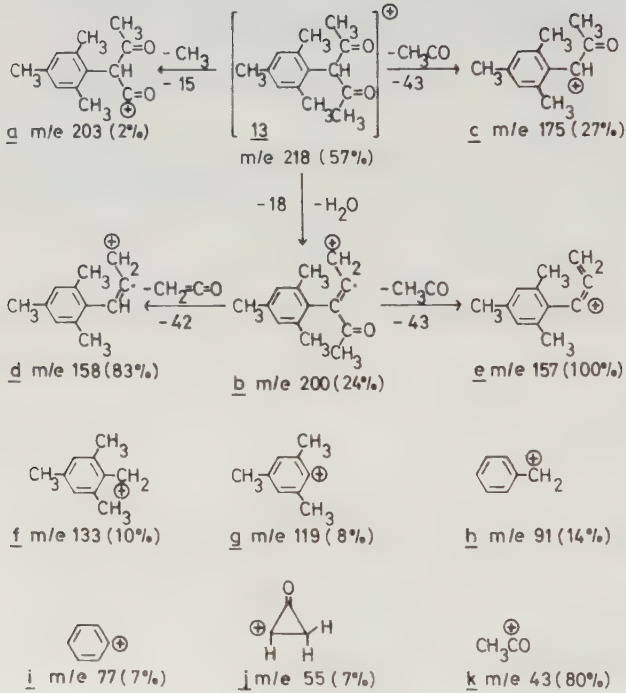
Ein M-28-Peak wie beim Acetylaceton l selbst⁷⁶⁾, der dem Verlust von Kohlenmonoxid unter Methylgruppenwanderung entspricht, kann hier nicht festgestellt werden.

b) 3-Mesityl-acetylaceton 13

Zwar sieht man im Massenspektrum von 13 (Zerfallschema 2) auch einen M-43-Peak c, die Hauptfragmentierungsreaktion scheint aber über den recht intensiven M-18-Peak b zu verlaufen, von dem - wie die metastabilen Peaks bei m/e 123 und 125 zeigen - die Abspaltung sowohl des Ketens, als auch der Acetylgruppe erfolgt zu den sehr intensiven Peaks d und e.

Die restlichen Peaks f bis k können zugeordnet werden. Auch hier ist - wie bei 21 - kein M-28-Peak zu erkennen.

Zerfallschema 2:

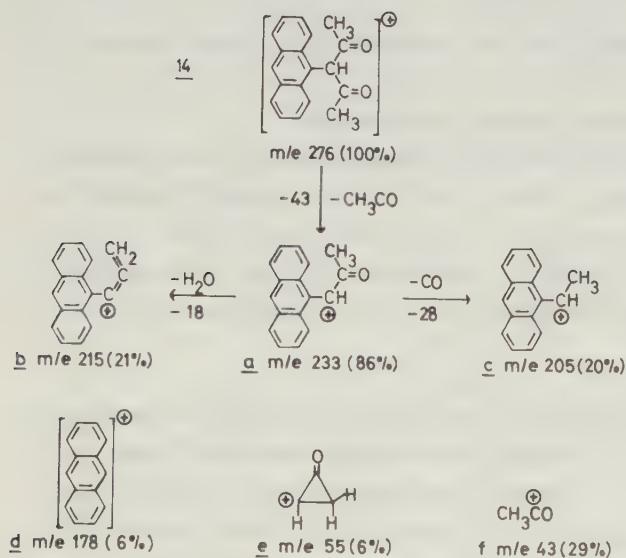


c) 3-Anthryl-acetylaceton 14

Das Massenspektrum von 14 (Zerfallschema 3) zeigt neben dem Molekülpeak, der hier zugleich Basispeak ist, den intensiven M-43-Peak a, der unter Wasserabspaltung Peak b ergibt. Der metastabile Peak bei m/e 180 scheint darauf hinzuweisen, daß hier aus a unter Kohlenmonoxidabspaltung Peak c entsteht, wobei eine Methylgruppenwanderung stattfinden muß⁷⁶⁾.

Die Peaks d bis f können wieder eindeutig zugeordnet werden.

Zerfallschema 3:



3. NMR-Spektren

a) NMR-Spektren von 3-Mesityl-acetylaceton 13, seiner Komplexe und der Vergleichsubstanzen

Die hier interessierenden NMR-spektroskopischen Daten von 3-Mesityl-acetylaceton 13, seiner Komplexe, sowie seiner aromatischen Vergleichsubstanzen Mesitylen 46, Phenyl-mesitylen 15 und Bimesityl 16 sind in Tabelle 2) aufgeführt.

3-Mesityl-acetylaceton 13 liegt in den normalen Lösungsmitteln (CDCl_3 , CCl_4 , DMSO) völlig enolisiert vor, in CDCl_3 erscheint das enolische Proton z.B. bei 16,60 ppm. Das Verschwinden dieses Signals ist damit ein Kriterium für die vollständige Komplexierung von 13.

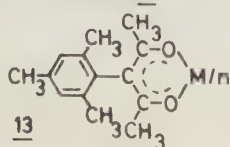
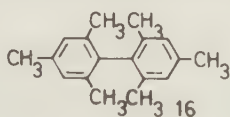
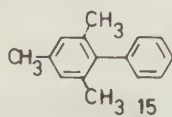
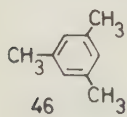
Die Metalle der Tabelle 2) sind nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt worden:

- 1) Es sollen diamagnetische Komplexe erhalten werden,
- 2) der Komplex soll außer dem Metall und dem Acetylaceton keine zusätzlichen Liganden - wie Halogen, Wasser, Aryl - oder Alkylgruppen - enthalten, die durch dipolare, induktive oder mesomere Effekte stören könnten,
- 3) die gebildeten Komplexe sollen sich hinreichend in ihren Stabilitätskonstanten⁷⁷⁾ und ihrem Vermögen, π - Elektronen in leere d-Orbitale einzubauen, unterscheiden.

In Phenyl-mesitylen 15 sollte der Verdrillungswinkel der beiden Arylreste geringer sein als in Bimesityl 16, bei dem die beiden Mesitylreste um 90° gegeneinander verdreht sein sollten. Die diamagnetische Verschiebung bei 15 sollte also geringer sein als bei 16. 16 gleicht in seinen atomaren Größen (Bindungsabstände und -winkel) weitgehend den Komplexen von 3-Mesityl-acetylaceton 13; die diamagnetische Verschiebung seines o-Methylprotonensignals gegenüber dem Signal der p-ständigen Methylgruppe zeigt somit an, welche Verschiebungen man bei völlig aromatischem Charakter der Komplexe von 13 erwarten kann.

Tabelle 2: Methylprotonensignale einiger Mesitylverbindungen in ppm.

	LM	o-CH ₃	p-CH ₃	Δ(ppm)
<u>46</u>	CDCl ₃	2.25		0
<u>15</u>	II	1.86	2.16	0.30
<u>16</u>	II	1.88	2.33	0.45
<u>13</u> n=1 M=H	II	2.09	2.29	0.20
<u>13b</u> n=2 M=Be	II	2.16	2.30	0.14
<u>13c</u> n=2 M=Pd	II	2.07	2.29	0.22
<u>13d</u> n=3 M=Al	II	2.15	2.28	0.13
<u>13e</u> n=3 M=Co	II	2.13	2.29	0.16
<u>13</u> n=1 M=H	DMSO-d ₆	2.06	2.25	0.19
<u>13f</u> n=1 M=Li	II	2.08	2.22	0.14
<u>13g</u> n=1 M=Na	II	2.08	2.21	0.13
<u>13h</u> n=1 M=K	II	2.03	2.20	0.17



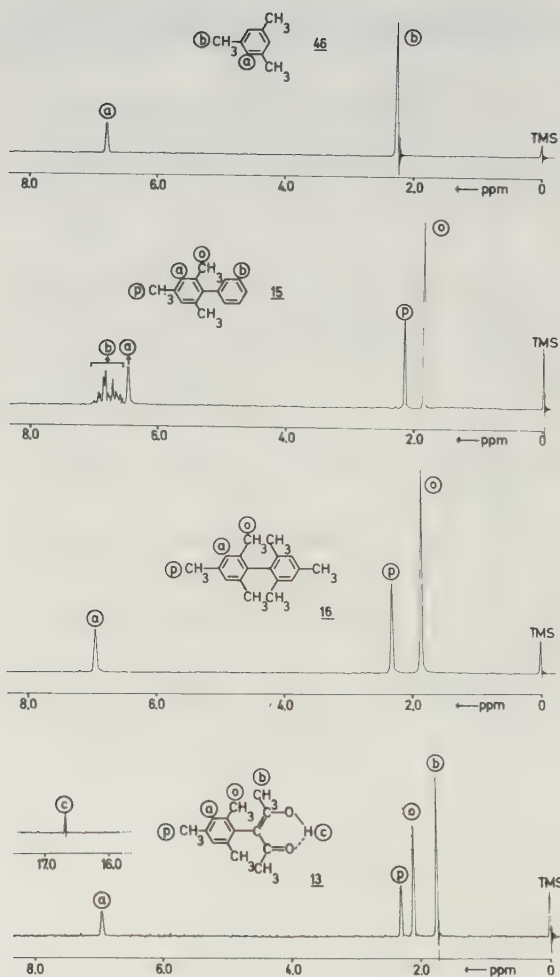


Abb. 3: NMR-Spektren einiger Mesityl-Verbindungen in CDCl₃.

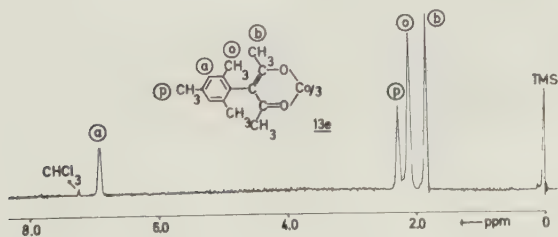
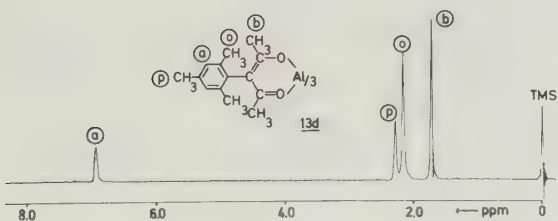
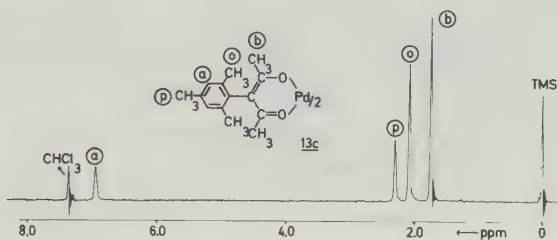
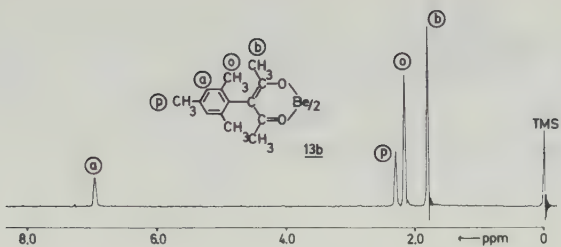


Abb. 4: NMR-Spektren einiger Komplexe des 3-Mesityl-acetylaceton **13** in CDCl_3 .

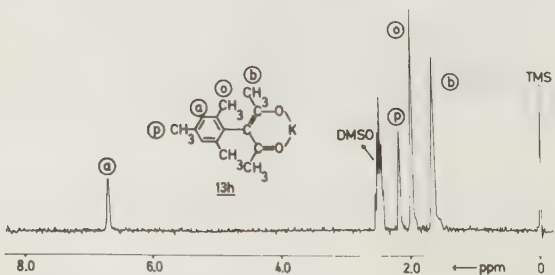
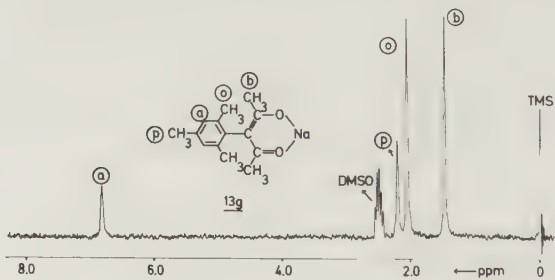
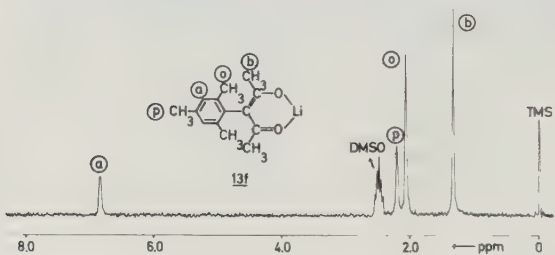
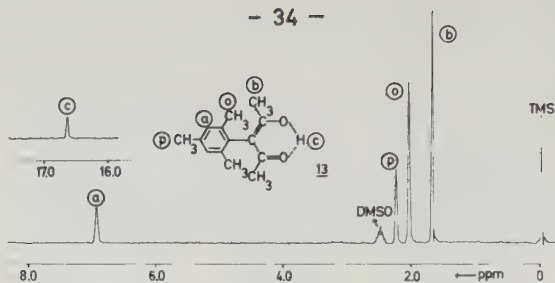


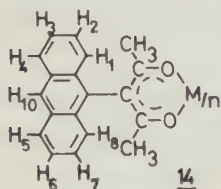
Abb. 5: NMR-Spektren des Mesityl-acetylacetons **13**, sowie einiger Komplexe in DMSO- d_6 .

Tatsächlich liegt die diamagnetische Verschiebung von 15 mit 0,30 ppm deutlich unter der von 16 mit 0.45 ppm. Setzt man die bekannten atomaren Größen von 16 (Seite 8) in die Tabellen von C.E. Johnson und F.A. Bovey²⁵⁾ ein, berücksichtigt ferner den Korrekturfaktor von H.P. Figeys³⁷⁾, so kommt man zu einer diamagnetischen Verschiebung von 0.38 ppm, die gut mit der gemessenen von 0.45 ppm übereinstimmt.

Betrachtet man hingegen die Verschiebungsdifferenzen der Komplexe von 13 (Tabelle 2) gegenüber der freien Säure 13 (M=H) oder dem freien Anion (M=K)⁴⁷⁾, so ist lediglich beim Palladiumkomplex 13c ein höherer Wert festzustellen, der aber noch innerhalb des Meßfehlers von ± 0.02 ppm liegt. Somit ist in den Komplexen von 3-Mesityl-acetylaceton 13 kein aromatischer Charakter zu entdecken.

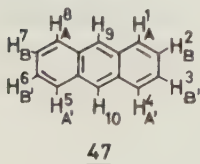
b) NMR-Spektren von 3-Anthryl-acetylaceton 14, seiner Komplexe und Vergleichsubstanzen

Bei Auftreten eines Ringstromes in den Komplexen von 3-Anthryl-acetylaceton 14 sollte eine diamagnetische Verschiebung des Signals der 1.8-Protonen des Anthracenrestes gegenüber dem der 4.5-Protonen eintreten. Zu ihrer Feststellung



ist eine genaue Zuordnung der einzelnen Protonensignale im Anthracenkörper unerlässlich.

N. Jonathan, S. Gordon und B.P. Dailey⁷⁸⁾ gelang dies für den Grundkörper, das Anthracen 47, selbst.



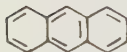
$$\begin{aligned} H_A^1 &= 7.85 \text{ ppm} \\ H_B^1 &= 7.45 \text{ ppm} \\ &(\text{CS}_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{AB} &= \pm 8.3 \text{ Hz} \\ J_{AB'} &= \pm 1.2 \text{ Hz} \\ J_{BB'} &= \pm 6.5 \text{ Hz} \\ J_{AA'} &= \pm 0.0 \text{ Hz} \end{aligned}$$

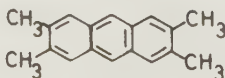
Das NMR-Spektrum von 47 besteht aus drei Signalgruppen: In Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel aus einem Singulett bei niedrigem Feld (8.30 ppm) und zwei Multipllettgruppierungen mit den Schwerpunkten bei 7.85, bzw. 7.45 ppm. Das Singulett wird den 9.10-Protonen des mittleren Anthracenringes zugeordnet⁷⁸⁾, es tritt keine Kopplung mit den übrigen Protonen auf. Der Rest des Moleküles kann NMR-spektroskopisch als A_2B_2 -System⁷⁸⁾ aufgefaßt werden (korrekter heute: $AA'BB'$, da $J_{AB} \neq J_{A'B'}$), wobei das Multipllett bei niedrigerem Feld dem A - Teil (1.4.5.8-Protonen), das Multipllett bei höherem Feld dem B - Teil (2.3.6.7-Protonen) zugeordnet wird. Daß dies zutrifft, beweisen auch eigene NMR-Messungen von Anthracen 47, 2.3.6.7-Tetramethylantracen 53 und 1.4.5.8-Tetramethylantracen 67, wie es aus der Tabelle 3) hervorgeht.

Tabelle 3: Protonen- und Methylprotonensignale einiger Anthracenverbindungen in ppm.

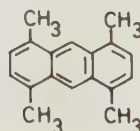
	LM	9,10	1,4,5,8	2,3,6,7	CH ₃
<u>47</u>	CDCl ₃	8.44	7.95 ⁺	7.55 ⁺	—
<u>53</u>	II	8.08	7.64	—	2.46
<u>67</u>	II	8.56	—	7.18	2.76



47



53



67

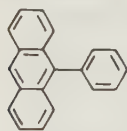
Die in Tabelle 3) beim Anthracen 47 mit einem Kreuz versehenen Werte stellen die Schwerpunkte des A-, bzw. B-Teiles des Spektrums dar. Sie lassen sich aus den oben angegebenen Kopplungskonstanten für 47⁷⁸⁾, eigenen Messungen und den Tabellen von P.L. Corio⁷⁹⁾ errechnen. Im Falle von 47 fallen beide Schwerpunkte mit den jeweils größten Signalen des A- und B-Teiles zusammen.

Betrachtet man nun die NMR-Spektren der aromatischen Vergleichsubstanzen 9-Phenyl-anthracen 17, 9-Mesityl-anthracen 18 und 9.9'-Bianthryl 19, so ist das Singulett bei niedrigem Feld dem 10-Proton, sowie das durch m-Kopplung verbreiterte Dublett leicht den 4.5-Protonen zuzuordnen. Man kann nun versuchen, aus den Signalschwerpunkten, bzw. den Integralen die Lage der 1.8-Protonen festzulegen. Dies ist in Tabelle 4) geschehen. Der Vergleich mit den Werten der sterisch weitgehend ähnlichen Verbindungen 2.3.6.7-Tetramethyl-9-phenyl-anthracen 57, 2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen 58 und 2.2'.3.3'.6.6'.7.7'-Octamethyl-9.9'-bianthryl 59 - bei denen eine völlig eindeutige Zuordnung der Signale möglich ist - zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Demnach beträgt die diamagnetische Verschiebung der Signale der 1.8-Protonen gegenüber denen der 4.5-Protonen bei 9-Phenyl-anthracen 17 0.38 - 0.45 ppm, bei 9-Mesityl-anthracen 18 0.65 - 0.70 ppm und beim 9.9'-Bianthryl 19 1.10 ppm.

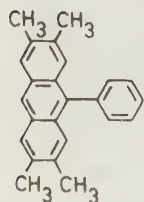
Auch hier ist also wegen des kleineren Verdrillungswinkels bei 17 die Verschiebung kleiner als bei 18. Da die beiden Molekülteile von sowohl 18 als auch 19 senkrecht aufeinander stehen dürften, ist die größere Verschiebung von 19 wohl auf die größere Ringstromintensität des mittleren Anthracenringes zurückzuführen.

Tabelle 4: Protonensignale einiger Anthracenverbindungen in ppm.

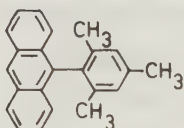
	LM	10	2,3,6,7	1,8	4,5	Δ 1,8 - 4,5
<u>17</u>	CDCl_3	7.92	7.36 - 7.20	$\sim 7.10^+$	7.55^+	~ 0.45
<u>57</u>	II	8.20	—	7.35	7.73	0.38
<u>18</u>	II	8.45	7.60 - 7.17	7.32^+	8.02^+	0.70
<u>58</u>	II	8.24	—	7.14	7.79	0.65
<u>19</u>	II	8.69	7.61 - 7.14	7.10^+	8.20^+	1.10
<u>59</u>	II	8.40	—	6.80	7.90	1.10



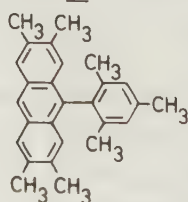
17



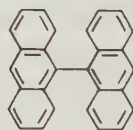
57



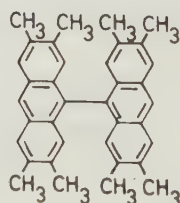
18



58



19



59

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die steigenden Differenzen der diamagnetischen Verschiebungen der am Anthracenrest gebundenen Methylgruppen (Tabelle 5) von 2.3.6.7-Tetramethyl-9-phenyl-anthracen 57, 2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen 58 und 2.2'.3.3'.6.6'.7.7'.

Octamethyl-9.9'-bianthryl 59, die von 0.12 ppm bei 57 über 0.17 ppm bei 58 bis 0.38 ppm bei 59 anwachsen. Die bei höheren Feldern liegenden Signale sind dabei den 2.7-, die bei niedrigeren Feldern den 3.6-Methylprotonen zuzuordnen.

Tabelle 5: Methylprotonensignale einiger Anthracenverbindungen in ppm.

	Anthryl		Δ 2,7-3,6	Mesityl		Δ o - p
	2,7	3,6		o	p	
<u>18</u>	—	—	—	1.68	2.46	0.78
<u>57</u>	2.30	2.42	0.12	—	—	—
<u>58</u>	2.30	2.47	0.17	1.72	2.47	0.75
<u>59</u>	2.05	2.43	0.38	—	—	—

Die Differenzen in den Signalen der o- und p-Methylgruppen des Mesitylrestes (Tabelle 5) in 9-Mesityl-anthracen 18 und 2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen 58 übertreffen mit 0.78, bzw. 0.75 ppm die Differenz bei Bimesityl 16 (0.45 ppm), was auf die höhere Ringstromintensität des mittleren Anthracenringes zurückzuführen ist.

Wie Bimesityl 16 bei den Komplexen von 3-Mesityl-acetylaceton 13, sollte hier 9-Mesityl-anthracen 18 den Komplexen von 3-Anthryl-acetylaceton 14 in seinen atomaren Größen (Seite 8) ähneln. Die Rechnung nach E.E. Johnson und F.A. Bovey²⁵⁾ unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von H.P. Figey³⁷⁾ ergibt eine diamagnetische Verschiebung der Signale der 1.8- gegenüber denen der 4.5-Protonen von 0.69 ppm, was gut mit den gemessenen von 0.65 - 0.70 ppm übereinstimmt. Bei vollem aromatischem Charakter der Komplexe des 3-Anthryl-acetylacetons 14 sollte also eine Verschiebung dieser Größenordnung nach höheren Feldern eintreten.

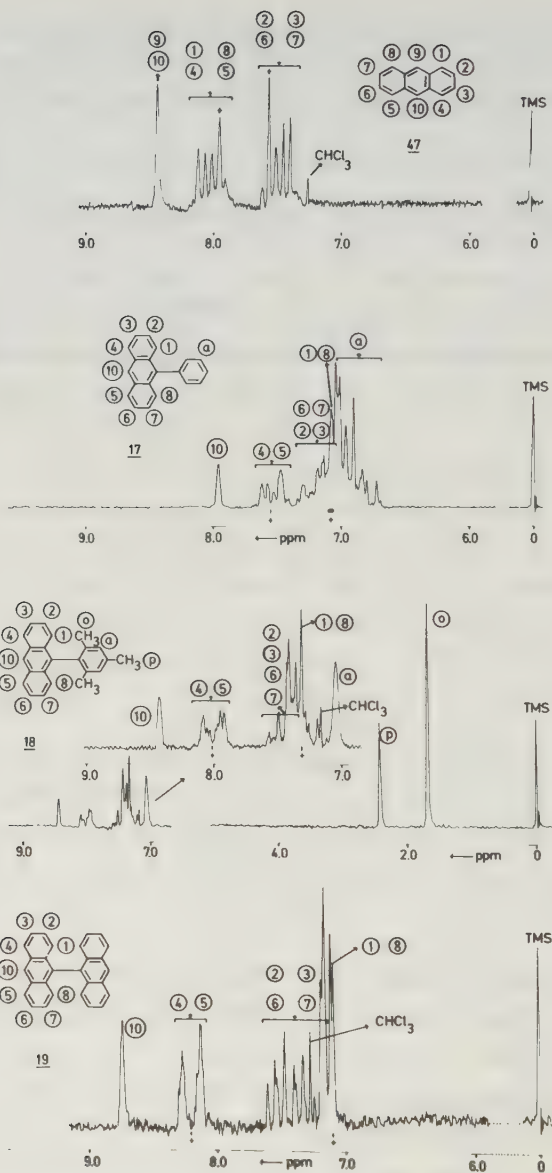


Abb. 6: NMR-Spektren einiger Anthracenverbindungen in CDCl_3 .
Die Kreuze (+) kennzeichnen die Signalschwerpunkte der jeweiligen Protonen.

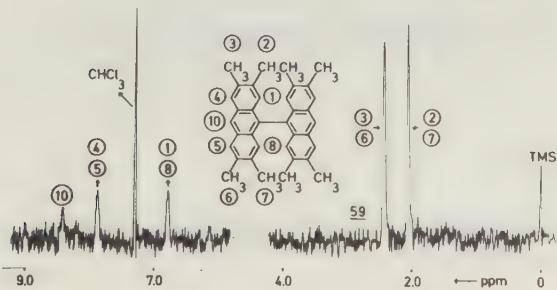
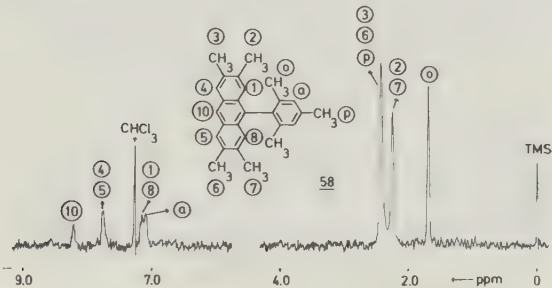
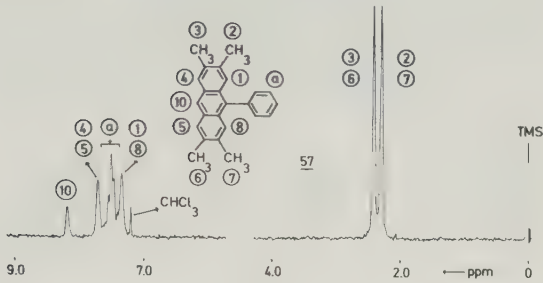
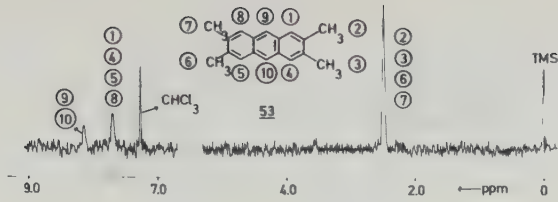


Abb. 7: NMR-Spektren einiger 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracenverbindungen in CDCl_3 .

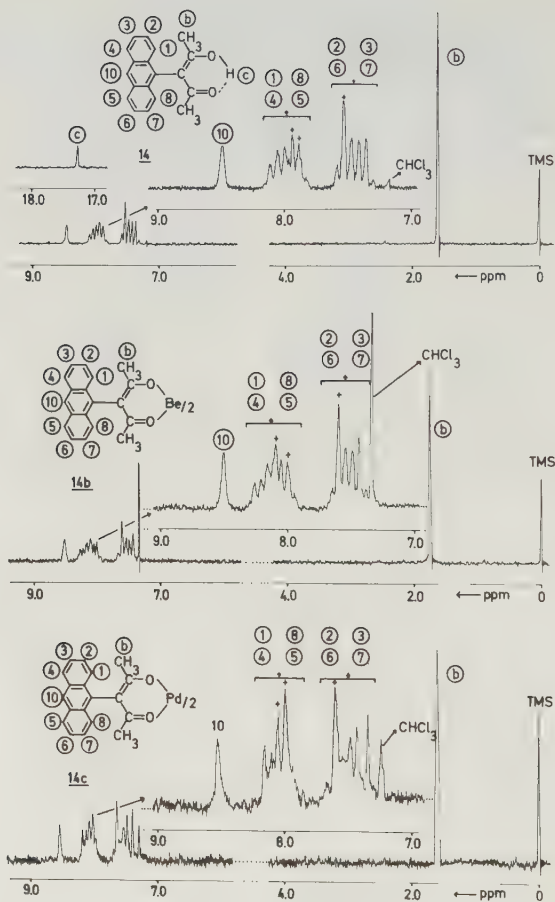


Abb. 8: NMR-Spektren von 3-Anthryl-acetylaceton 14 und einiger Komplexe in CDCl_3 .

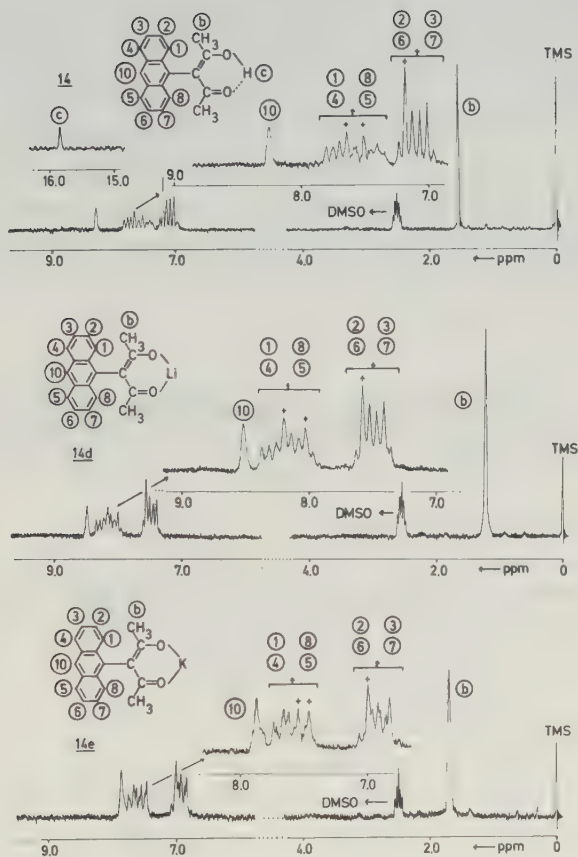
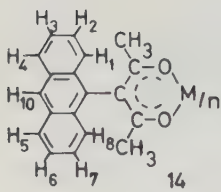


Abb. 9: NMR-Spektren von 3-Anthryl-acetylaceton 14 und einiger Komplexe in DMSO-d_6 .



Das NMR-Spektrum von 14 ($M=H$, $n=1$) zeigt im Anthracenteil gegenüber dem Spektrum von Anthracen 47 nur eine geringfügige Änderung: Im A-Teil - bei 47 den 1.4.5.8-Protonen zuzuordnen - ist neben dem größten Signal, dem Schwerpunkt des A-Teiles bei 47 noch ein

Signal größerer Intensität bei höherem Feld zu sehen, das man als den Schwerpunkt der 1.8-Protonen ansehen kann. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der 1.8- von den 4.5-Protonen ist also gleich der Differenz dieser beiden Signale.

Tabelle 6: Protonensignale des 3-Anthryl-acetylacetons 14 und einiger Komplexe in ppm.

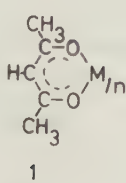
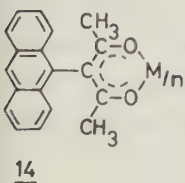
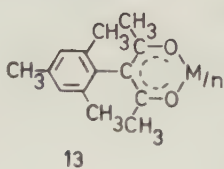
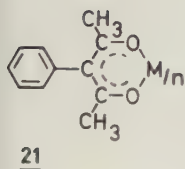
M	n	LM	1,8	4,5	Δ 1,8 - 4,5
H	1	$CDCl_3$	7.89 ⁺	7.94 ⁺	0.05
H	1	$DMSO-d_6$	7.50 ⁺	7.60 ⁺	0.10
Li	1	II	7.41 ⁺	7.48 ⁺	0.07
K	1	II	8.03 ⁺	8.16 ⁺	0.13
Be	2	$CDCl_3$	7.99 ⁺	8.11 ⁺	0.12
Pd	2	II	7.98 ⁺	8.06 ⁺	0.08

Der B-Teil des Anthracenteiles des Spektrums von 14 und seiner Komplexe ist identisch mit dem von Anthracen 47.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 6) gegenübergestellt. Vergleicht man die in CDCl_3 erhaltenen Werte, so stellt man zwar fest, daß die Verschiebungsdifferenzen des Beryllium-(14b) und Palladiumkomplexes(14c) größer sind als die des Acetylacetons 14 selbst, jedoch sollte ein Ringstrom bei 14b gar nicht möglich sein⁴⁷⁾, während die Differenz bei 14c an der Grenze des Meßfehlers von ± 0.02 ppm liegt.

Auch in den Komplexen des 3-Anthryl-acetylacetons 14 ist also kein Ringstromeffekt im Chelatring und somit kein aromatischer Charakter nachzuweisen.

c) Die Lage der Methylprotonensignale des Acetylacetonrestes bei 1, 13, 14 und 21 in den NMR-Spektren.



Untersucht man die Lage der Methylprotonensignale des Acetylacetonrestes bei 3-Phenylacetylaceton 21, 3-Mesitylacetylaceton 13 und 3-Anthrylacetylaceton 14 und ihren Komplexen, vergleicht sie mit der beim unsubstituierten Acetylaceton 1, so sollten sich - auf Grund der Anwesenheit von aromatischen Substituenten bei 21, 13 und 14 - diamagnetische Verschiebungen ergeben.

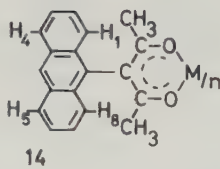
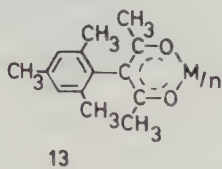
Tabelle 7: Methylprotonensignale des Acetylacetonrestes in ppm

M	n	<u>1</u>	<u>21</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	LM
H	1	2.02	1.87	1.75	1.60	CDCl ₃
Be	2	2.07	1.92	1.80	1.73	II
Pd	2	2.07	1.84	1.74	1.60	II
Al	3	1.97	1.91	1.72	—	II
Mittel		2.03	1.89	1.75	1.64	
$\Delta \delta$		—	0.14	0.28	0.39	

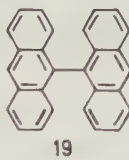
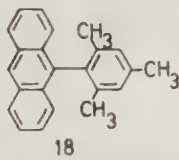
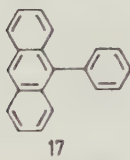
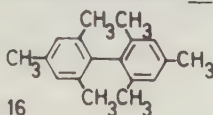
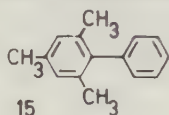
Wie aus der Tabelle 7) zu entnehmen ist, treten hier tatsächlich Verschiebungen nach höheren Feldern auf, die von 0.14 ppm bei 21 über 0.28 ppm bei 13 bis 0.39 ppm bei 14 anwachsen mit der Größe des Verdrillungswinkels und der Ringstromstärke des Aromaten.

IV. Zusammenfassung

Bei Vorliegen eines aromatischen Charakters in den Chelatringen der Komplexe von 3-Mesityl-acetylaceton 13 und 3-Anthryl-acetylaceton 14



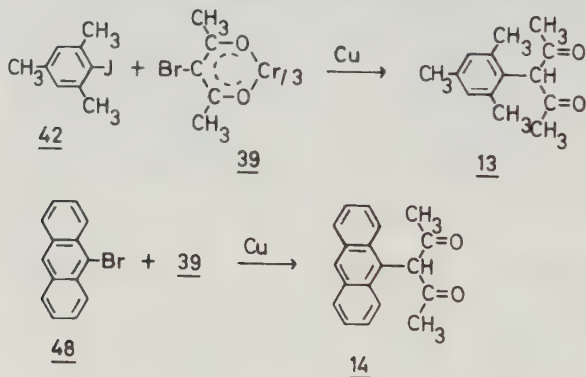
sollte in den NMR-Spektren eine diamagnetische Verschiebung des Signals der o-ständigen Methylgruppen gegenüber dem der p-ständigen bei 13, bzw. des der 1.8-Protonen gegenüber dem der 4.5-Protonen bei 14 eintreten. Messungen mit den aromatischen Vergleichsubstanzen Phenyl-mesitylen 15 und Bimesityl 16



lassen für die Komplexe von 13 bei vollem aromatischen Charakter eine Verschiebung von etwa 0.4 ppm erwarten; bei 14 ergibt sich nach den Messungen mit 9-Phenyl-anthracen 17, 9-Mesityl-anthracen 18 und 9.9'-Bianthryl 19 ein Wert von etwa 0.7 ppm.

Da die Verschiebungsdifferenzen bei den Metallkomplexen verschiedener Stabilität von 13 ($M = \text{Li, Na, K, Be, Pd, Al, Co}^{\text{III}}$) und 14 ($M = \text{Li, K, Be, Pd}$) gegenüber den Wasserstoffverbindungen von 13 ($M = \text{H}$) und 14 ($M = \text{H}$) und den freien Anionen von 13 ($M = \text{K}$) und 14 ($M = \text{K}$) nicht zunehmen, kann den hier dargestellten Acetylacetonaten kein aromatischer Charakter zugesprochen werden.

13 und 14 wurden in 40 %, bzw. 7 % Ausbeute durch eine Ullmann-Reaktion von 2-Jod-mesitylen 42, bzw. 9-Brom-anthracen 48 und Tris-(3-brom-acetyl-aceton)-chrom(III) 39, sowie anschließende saure Hydrolyse erhalten.



B. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztisch bestimmt und sind korrigiert. Schmelzpunkte über 300^o wurden auf einem Heizblock mit geeichten Thermometern gemessen.

IR-Spektren: Perkin - Elmer 421.

NMR-Spektren: Varian S 60 A. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm gegen Tetramethylsilan als inneren Standard angegeben. Konzentration: 5 - 7 % (bei einigen Anthracenverbindungen infolge Schwerlöslichkeit geringer); Genauigkeit: ± 0.02 ppm. Eingeklammerte Werte mit einem Kreuz (+) bedeuten bei 47 den Schwerpunkt des A-, bzw. B-Teiles der Verbindung, bei anderen Anthracenverbindungen den Schwerpunkt der 1.8-, bzw. 4.5-Protonen.

Massenspektren: Atlas CH4.

Chromatographie:

- a) Grobes Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, Hannover-Seelze;
- b) Kieselgel (< 0.08 mm) der Fa. E. Merck, Darmstadt;
- c) Kieselgel PF₂₅₄ für präparative Schichtchromatographie der Fa. E. Merck, Darmstadt.

Aktivierung des Kupferpulvers für die Ullmann-Reaktionen: Elektrolytisch hergestelltes Kupferpulver der Fa. E. Merck, Darmstadt wurde in Eisessig suspendiert, das gebildete Kupferacetat mit Aceton herausgewaschen und das Kupferpulver im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

1. Bis-(acetylaceton)-kupfer(II) 1a

Eine Mischung aus 200 mg (2mMol) Acetylaceton 1 in 5 ml Methanol und 10 ml wäßriger, konzentrierter Kupfer(II)-acetatlösung wurde vier Stunden kräftig gerührt und dann mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol ergaben sich 214 mg 1a (82 %)

Zers. P.: $\gg 230^\circ$ (Lit.:⁸⁰⁾ 230°)

IR (KBr): 2977, 2858, 1576, 1550, 1533, 1458, 1412, 1353, 1273, 1188,
1017, 936, 782, 683, 652, 612 cm^{-1} .

2. Bis-(acetylaceton)-beryllium 1b

wurde nach einer modifizierten Synthese nach A. Arch⁸¹⁾ hergestellt:

Eine Lösung von 200 mg (2 mMol) 1 und 206 mg (1 mMol) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Methanol wurde unter Rühren tropfenweise mit 2 n NH_3 auf pH 7 gebracht. Nach Beendigung der Zugabe wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, dann mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausb.: 156 mg 1b (75 %), Schmp.: 108° (Lit.⁸¹⁾ $108.5 - 109^\circ$)

NMR (CDCl_3): $\delta = s$ 5.64 (1); s 2.07 (6) ppm.

IR (KBr): 2999, 2968, 2929, 1576, 1530, 1393, 1300, 1189, 1039, 961,
935, 823, 781, 746, 661 cm^{-1} .

3. Bis-(acetylaceton)-palladium 1c

117 mg (1 mMol) Palladium(II)-chlorid wurden mit 3 ml heißem Wasser angefeuchtet. Unter Rühren wurde tropfenweise eine Lösung von 200 mg 1 (2 mMol) in 5 ml Methanol zugegeben, ferner 2 ml einer 1.0 n wäßrigen NaOH-Lösung. Das Gemisch wurde über Nacht bei 50° gerührt und danach mehrmals mit Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde der gelbe Rückstand aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert und ergab 219 mg 1c (72 %) in Form gelber Kristalle.

Zers. P.: $\gg 178^{\circ}$ (Lit.:⁸²⁾ 180°)

NMR (CDCl₃): δ = s 5.43 (1); s 2.07 (6) ppm.

IR (KBr): 3006, 2961, 2925, 1567, 1547, 1519, 1391, 1355, 1271, 1198,
1021, 937, 785, 699, 678, 661 cm⁻¹.

4. Tris-(acetylaceton)-aluminium 1d

erhielt man nach einer modifizierten Synthese von R.C. Young⁸³:

Eine Lösung von 90 mg (0.9 mMol) 1 und 112.5 mg (0.3 mMol) Al(NO₃)₃ · 9H₂O in 5 ml Methanol wurde unter Rühren mit 2 n NH₃ auf pH 7 gebracht. Nach 12-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde mehrmals mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Benzolphasen über Na₂SO₄, Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor und Umkristallisieren aus Benzol/n-Hexan ergaben sich 66 mg 1d (68 %) in Form fast farbloser Kristalle.

Schmp.: 192° (Lit.⁸³): 194.6°)

NMR (CDCl₃): δ = s 5.47 (1); s 1.97 (6) ppm.

IR (KBr): 3001, 2968, 2925, 1591, 1533, 1460, 1386, 1288, 1188, 1026,
933, 786, 775, 685, 659, 574 cm⁻¹.

5. 3-Phenyl-acetylaceton 21

wurde nach C.R. Hauser, R.M. Manyik⁵⁶⁾ aus Phenylaceton 20 und Acetanhydrid / Bortrifluorid in 44 %iger Ausbeute erhalten.

Schmp.: 57 - 59° (Lit.⁵⁶⁾: 58.5 - 59.5°)

NMR (CDCl₃): δ = s 16.70 (1); m 7.1 - 7.4 (5); s 1.87 (6) ppm.

IR (KBr): 3083, 3064, 3025, 2932, 1600 (breit), 1492, 1350, 1328, 1162, 1068, 995, 910, 760, 702 cm⁻¹.

6. Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-kupfer(II) 21a

erhielt man analog 1a in 75 %iger Ausbeute.

Zers. P.: $\geq 220^\circ$ (Lit.⁸⁴⁾: 222 - 224°)

IR (KBr): 3068, 3045, 2955, 2920, 1570, 1449, 1419, 1375, 1311, 1000, 965, 910, 760, 706, 630 cm⁻¹.

7. Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-beryllium⁸⁵⁾ 21b

gewann man analog zu 1b in 56 %iger Ausbeute.

Schmp.: 243°

NMR (CDCl₃): δ = m 7.1 - 7.4 (5); s 1.92 (6) ppm.

IR (KBr): 3052, 3025, 2922, 1578, 1455, 1435, 1375, 1363, 1329, 1035, 1015, 929, 840, 747, 702, 660 cm⁻¹.

8. Bis-(3-phenyl-acetylaceton)-palladium⁸⁵⁾ 21c

Darstellung: Wie 1c; Ausbeute: 47 %.

Zers. P.: $\gg 250^\circ$

NMR (CDCl₃): $\delta = m$ 7.0 - 7.4 (5); s 1.84 (6) ppm.

IR (KBr): 3045, 3015, 2920, 1548, 1418, 1350, 1323, 1297, 1056,
1030, 1011, 969, 925, 769, 707, 700, 687 cm⁻¹.

9. Tris-(3-phenyl-acetylaceton)-aluminium⁸⁵⁾ 21d

Zur Darstellung siehe 1d.

Ausbeute: 57 %; Schmp.: 265°

NMR (CDCl₃): $\delta = m$ 7.1 - 7.4 (5); s 1.91 (6) ppm.

IR (KBr): 3073, 3050, 3019, 2968, 2920, 1585, 1459, 1420, 1393,
1368, 1328, 1067, 1031, 1013, 978, 925, 770, 715, 704,
699, 678 cm⁻¹.

10. Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39

wurde nach ⁶⁾ in 56%iger Ausbeute durch Bromierung von Tris-(acetylaceton)-chrom(III) 1e in gepuffertem Eisessig gewonnen.

Schmp.: 226 - 228° (Lit.⁶⁾; 228 - 229°)

IR (KBr): 3015, 2970, 2931, 1550, 1454, 1420, 1360, 1335, 1286, 1028,
988, 922, 699, 640, 605 cm⁻¹.

1e wurde nach W.C. Fernelius⁸⁷⁾ aus Chrom(III)-chlorid, Acetylaceton 1 und Harnstoff in 71 %iger Ausbeute hergestellt.

Schmp.: 213 - 214° (Lit.⁸⁷⁾; 216°).

11. Bis-(3-brom-acetylaceton)-kupfer(II) 40

erhielt man in 65 %iger Ausbeute aus 3-Brom-acetylaceton⁸⁶⁾ und wäßriger Kupfer(II)-acetatlösung, analog 1a.

Zers. P.: 205° (Lit.⁵⁾: 200°)

IR (KBr): 3020, 2975, 2930, 1555, 1455, 1421, 1378, 1286, 1021, 982, 930, 696 cm⁻¹.

12. 2-Jod-mesitylen 42

Einwirkung von Jod/Jodsäure auf Mesitylen 46 in Eisessig⁸⁸⁾ führte in 80 %iger Ausbeute zu 42.

Sdp.₄₅: 128 - 129° (Lit.⁸⁸⁾: Sdp.₄₃: 123°)

Schmp.: 30° (Lit.⁸⁸⁾: 30.5°)

13. 3-Mesityl-acetylaceton 13

▲) Ullmann-Reaktion von 2-Jod-mesitylen 42 mit Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39

5.86 g (10 mMol) 39 und 12.3 g (50 mMol) 42 wurden mit 75 g aktiviertem Kupferpulver innig vermennt und vier Stunden auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt drei Stunden mit 500 ml 50 %iger Schwefelsäure gekocht, um die Chromkomplexe zu zerstören. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Erkalten abgesaugt, der Rückstand mit Wasser neutral gewaschen und mit Benzol drei Stunden im Heißeextraktor behandelt. Das Filtrat wurde mehrmals mit Benzol extrahiert, die organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Vereinigung aller Benzolextrakte und Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor ergaben sich 8 g Rohprodukt. Es wurde mit Benzol an Kieselgel S chromatographiert. Die schnell wandernde

Zone lieferte 5,3 g eines Gemisches von 2-Jod-mesitylen 42 und Bimesityl 16, das chromatographisch mit Petroläther (60 - 70°) an Kieselgel 5 getrennt werden konnte:

a) 4.1 g 42 (33 %); Schmp.: 27° (Lit.⁸⁸⁾: 30.5°),

b) nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol

476 mg 16 (8 %); Schmp.: 99 - 100° (Lit.⁸⁹⁾: 100.5 - 101°)

NMR (CDCl₃): δ = s 6.93 (2); s 2.33 (3); s 1.88 (6) ppm.

IR (KBr): 3011, 3002, 2975, 2946, 2922, 2858, 1609, 1469, 1434,
1372, 1035, 1004, 852, 749, 592 cm⁻¹.

Die zweite Zone lieferte nach Umkristallisieren aus n-Hexan 2.37 g 13 (40%, bezogen auf 39); Schmp.: 76 - 79°.

Zur Analyse wurde im HV bei 70° sublimiert.

Schmp.: 83°.

C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218,28):	Ber.:	C 77.03	H 8.31
	Gef.:	C 77.23	H 8.14

Mol.-Gewicht: 218 (massenspektrometrisch).

NMR (CDCl₃): δ = s 16.60 (1); s 6.94 (2); s 2.29 (3); s 2.09 (6); s 1.75 (6) ppm.

NMR (DMSO-d₆): δ = s 16.64 (1); s 6.95 (2); s 2.25 (3); s 2.06 (6); s 1.70 (6) ppm.

IR (KBr): 3009, 2995, 2955, 2924, 2866, 1600 (breit), 1381, 1316, 1016,
995, 914, 848, 578 cm⁻¹.

b) Ullmann-Reaktion von 2-Jod-mesitylen 42 mit Bis-(3-brom-acetylaceton)-
kupfer(II) 40

839 mg (2 mMol) 40 und 2.46 g (10 mMol) 42 wurden mit 10 g aktiviertem Kupferpulver vermengt und dann vier Stunden auf 190° erhitzt. Nach der oben angeführten Zerstörung der Komplexe und nach dem Extrahieren mit Benzol ergaben sich 1.9 g eines braunschwarzen Rohproduktes, das dünnschicht-

chromatographisch untersucht wurde. Es ergaben sich keine Anzeichen für 3-Mesityl-acetylaceton 13, auch das symmetrische Produkt Bimesityl 16 war nur in sehr geringer Menge zu erkennen.

14. Bis-(3-mesityl-acetylaceton)-kupfer(II) 13a

Zur Darstellung siehe Verbindung 1a.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol ergaben sich olivgrüne Kristalle von 13a vom Schmp.: 273°.

Ausbeute: 56 %.

Zur Analyse wurde nochmals aus Äthanol umkristallisiert, Schmp.: 274°.

$C_{28}H_{34}O_4$ Cu. (498.12):	Ber.:	C 67.51	H 6.88
	Gef.:	C 67.66	H 6.95

IR (KBr): 3012, 2974, 2960, 2922, 2862, 1605, 1563, 1424, 1360, 1303, 1285, 1154, 1005, 940, 918, 852, 630 cm^{-1} .

15. Bis-(3-mesityl-acetylaceton)-beryllium 13b

218 mg (1 mMol) 13 wurden in der üblichen Weise (siehe Verbindung 1b) mit 103 mg (0.5 mMol) $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ umgesetzt. Es ergaben sich 170 mg rohes 13b, das aus Ligoïn (100 - 140°) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 99 mg 13b (45 %); Zers. P.: $\gg 280^\circ$.

Zur Analyse wurde nochmals aus Ligoïn umkristallisiert.

Zers. P.: $\gg 280^\circ$.

$C_{28}H_{34}O_4$ Be (443.59):	Ber.:	C 75.82	H 7.73
	Gef.:	C 75.88	H 7.70

NMR (CDCl_3): δ = s 6.95 (2); s 2.30 (3); s 2.16 (6); s 1.80 (6) ppm.

IR (KBr): 3006, 2922, 2860, 1609, 1580, 1456, 1377, 1363, 1343,
1322, 1243, 1025, 940, 925, 841, 769, 665 cm^{-1} .

16. Bis-(3-mesityl-acetylaceton)-palladium 13c

Die Reaktion von 218 mg (1 mMol) 13 mit 88.5 mg (0.5 mMol) Palladium(II)-chlorid ergab (siehe 1c) 235 mg rohes 13c, das aus Benzol / n-Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute: 147 mg 13c (55 %).

Zers.P.: $\gg 250^\circ$.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol / n-Hexan umkristallisiert.

Zers.P.: $\gg 250^\circ$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Pd}$ (540.98):	Ber.:	C 62.17	H 6.34
	Gef.:	C 62.25	H 6.37

NMR (CDCl_3): δ = s 6.94 (2); s 2.29 (3); s 2.07 (6); s 1.74 (6) ppm.

IR (KBr): 3010, 2975, 2968, 2918, 2858, 1605, 1548, 1455, 1418, 1356,
1337, 1305, 1285, 1163, 1155, 1013, 977, 938, 912, 855,
715, 691 cm^{-1} .

17. Tris-(3-mesityl-acetylaceton)-aluminium 13d

Umsetzung von 196 mg (0.9 mMol) 13 mit 112.5 mg (0.3 mMol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ analog 1d lieferte 215 mg Rohprodukt, das aus Ligroin (100 - 140 $^\circ$) umkristallisiert wurde. Ausbeute an gelblich-weißen Kristallen: 110 mg 13d (54 %), Schmp.: 285 - 288 $^\circ$.

Zur Analyse wurde im HV bei 220 $^\circ$ sublimiert.

Schmp. 292 - 293 $^\circ$.

$C_{42}H_{51}O_6Al$ (678.85):

Ber.: C 74.31 H 7.57

Gef.: C 74.24 H 7.33

NMR ($CDCl_3$): δ = s 6.93 (2); s 2.28 (3); s 2.15 (6); s 1.72 (6) ppm.

IR (KBr): 3008, 2965, 2921, 2868, 1620, 1588, 1450, 1395, 1363, 1342, 1321, 1291, 1160, 1013, 939, 921, 848, 706, 620, 606 cm^{-1} .

18. Tris-(3-mesityl-acetylaceton)-kobalt(III) 13e

wurde nach einer Variante von W.C. Fernelius⁹⁰⁾ hergestellt:

Eine Mischung von 196 mg (0.9 mMol) 13 und 35.4 mg (0.3 mMol) Kobalt(II)-carbonat in 5 ml Dioxan wurde auf 90° erhitzt. Unter Rühren setzte man innerhalb von 15 Minuten tropfenweise 5 ml 10%ige H_2O_2 -Lösung zu. Die rötlich-braune Suspension färbte sich grün unter starker Sauerstoffentwicklung. Es wurden weitere 30 Minuten bei 90°, sowie 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Benzol, Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Abziehen des Benzols am Rotavapor ergaben sich 166 mg eines grünlichen Rohproduktes. Umkristallisieren aus Ligroin (100 - 140°) lieferte 92 mg 13e (43 %) in Form tiefgrüner, glänzender Kristalle.

Schmp.: 282°.

Zur Analyse wurde im HV bei 220° sublimiert.

Schmp.: 285°.

$C_{42}H_{51}O_6Co$ (710.81):

Ber.: C 70.97 H 7.23

Gef.: C 71.15 H 7.32

NMR ($CDCl_3$): δ = s 6.93 (2); s 2.29 (3); s 2.13 (6); s 1.86 (6) ppm.

IR (KBr): 2996, 2968, 2953, 2920, 2858, 1606, 1569, 1433, 1358, 1338, 1309, 1288, 1163, 1153, 1014, 979, 937, 924, 846, 695, 649 cm^{-1} .

19. (3-Mesityl-acetylaceton)-lithium 13f

wurde in Analogie zu der Vorschrift von R. West und R. Riley⁹¹⁾ dargestellt:
218 mg (1 mMol) 13 wurden versetzt mit 1 ml 1 n LiOCH₃-Lösung und 2 ml
abs. Äther und bei Zimmertemperatur über Nacht gerührt. Die sich abgeschie-
denen farblosen Kristalle von 13f wurden abgesaugt, mehrmals mit abs. Äther
gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausb.: 173 mg 13f (77 %).

C₁₄H₁₇O₂Li (224.23):

Ber.: C 74.99 H 7.64

Gef.: C 75.19 H 7.45

NMR (DMSO-d₆): δ = s 6.86 (2); s 2.22 (3); s 2.08 (6); s 1.35 (6) ppm.

IR (KBr): 2990, 2916, 2852, 1592, 1380, 1334, 1306, 1280, 1153, 1000,
932, 904, 843, 677 cm⁻¹.

20. (3-Mesityl-acetylaceton)-natrium 13g

wurde wie 13f hergestellt:

Aus 218 mg (1 mMol) 13 und 1 ml 1 n NaOCH₃-Lösung erhielt man nach der
üblichen Aufarbeitung 204 mg 13g (85 %) in Form eines farblosen Pulvers.

C₁₄H₁₇O₂Na (240.27):

Ber.: C 69.98 H 7.13

Gef.: C 70.06 H 7.29

NMR (DMSO-d₆): δ = s 6.84 (2); s 2.21 (3); s 2.08 (6); s 1.48 (6) ppm.

IR (KBr): 2997, 2963, 2920, 2857, 1610, 1594, 1435, 1372, 1333, 1300,
1278, 1211, 1017, 935, 892, 847, 680 cm⁻¹.

21. (3-Mesityl-acetylaceton)-kalium 13h

In Analogie zu 13f erhielt man aus 218 mg (1 mMol) 13 und 1 ml 1 n KOCH₃-Lösung 171 mg 13h (67 %) als farbloses Pulver.

C ₁₄ H ₁₇ O ₂ K (256.37):	Ber.:	C 65.60	H 6.69
	Gef.:	C 65.23	H 6.83

NMR (DMSO-d₆): δ = s 6.73 (2); s 2.20 (3); s 2.03 (6); s 1.67 (6) ppm.

IR (KBr): 2990, 2908, 2847, 1590, 1445, 1371, 1333, 1010, 935, 886, 848 cm⁻¹.

22. Phenyl-mesitylen 15

wurde in Analogie zur Vorschrift von R.A. Abramovitch und J.G. Sacha⁶¹⁾ dargestellt:

a) 13.4 g (0.1 Mol) Mesidin 44 wurden in 50 ml halbkonzentrierter HCl mit 6.9 g (0.1 Mol) Natriumnitrit diazotiert. Die klare Lösung versetzte man tropfenweise unter Rühren mit einer eiskalten Lösung von 15 g (~ 0.15 Mol) Natriumtetrafluoroborat in 50 ml Wasser. Die Temperatur der Reaktionsmischung sollte bei der Zugabe +5°C nicht übersteigen! Es wurde noch eine weitere Stunde bei 3 - 5° gerührt, dann der Niederschlag des entstandenen Diazonium-tetrafluoroborats 45 rasch abgesaugt, mit eiskaltem Methanol und Äther gewaschen und dann bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 13,6 g 45 (58 %).

b) 13.6 g 45 (58 mMol) wurden in 45.2 g (580 mMol) trockenem Benzol suspendiert. Unter starkem Rühren wurden tropfenweise 4.58 g (58 mMol) trockenes Pyridin zugegeben. Stickstoffentwicklung zeigte den Beginn der Reaktion an. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung acht Stunden auf 75° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete Pyridinium-tetrafluoroborat abgesaugt, das Filtrat eingeeengt und über eine kurze Säule

an Kieselgel S mit Benzol chromatographiert. Die erste Zone wurde abgefangen und fraktioniert destilliert:

1. 4.9 g Mesitylen 46 (71 %), Sdp.₂₀: 65 - 68°, n_D^{20} : 1.4972 (Lit.: 1.4994)

2. 920 mg 15 (8.1 %)

Sdp.₂₀: 158 - 163°; n_D^{20} : 1.5673 (Lit.⁹²⁾; 1.5688)

NMR (CDCl₃): δ = m 7.05 - 6.55 (5); s 6.48 (2); s 2.16 (3); s 1.86 (6) ppm.

23. 9-Brom-anthracen 48

Die Bromierung von Anthracen 47 mit elementarem Brom und FeCl₃ als Katalysator nach O.L. Wright, L.E. Mura⁹³) lieferte in 46 %iger Ausbeute ein Produkt, das sich dünnschichtchromatographisch als verunreinigt mit dem 9.10-Dibrom-anthracen und 47 erwies.

Ein wesentlich sauberes 48 ergab sich nach D.C. Nonhebel⁶²) durch Reaktion von 47 mit Kupfer(II)-bromid in Tetrachlorkohlenstoff.

Ausbeute: 78 % 48, Schmp.: 98 - 99° (Lit.⁶²): 99 - 100°)

NMR (CS₂): δ = m 8.56 - 8.32 (2); s 8.28 (1); m 8.00 - 7.76 (2);
m 7.65 - 7.25 (4) ppm.

IR (KBr): 3075, 3044, 1618, 1433, 1304, 1253, 1142, 1005, 944, 915,
881, 834, 763, 721 cm⁻¹.

24. Versuche zur Synthese von 9-Jod-anthracen 49

a) Eine Mischung von 2.57 g (10 mMol) 9-Brom-anthracen 48, 0.50 g (20.6 mg Atome) gepulvertem Magnesium, 20 ml abs. Äther und 5 Tropfen Äthylbromid wurden nach W.E. Bachmann, M.C. Kloetzel⁶³) 24 Stunden unter starkem Rühren gekocht. Zur kalten Suspension fügte man tropfenweise eine Lösung von 3.0 g (11.8 mMol) Jod in 50 ml abs. Äther. Die Jodfarbe verschwand sofort, die Lösung wurde gelblich. Die Mischung wurde auf Eiswasser gegossen,

nach Abtrennen der ätherischen Phase wurde die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden nacheinander mit Bisulfitlösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wurde der gelbbraune Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Als Rückstand verblieben dabei 0.23 mg Anthracen 47, Schmp.: $215 - 217^\circ$ (Lit.: 217°); aus der äthanolischen Lösung fielen 1.0 g eines gelbbraunen Produktes vom Schmp.: $160 - 170^\circ$ aus, das sich dünnschichtchromatographisch als Gemisch von 9-Jod-anthracen 49 und Anthracen 47 erwies, wobei letzteres zu überwiegen schien.

b) Derselbe Ansatz wie 24a), nur wurde in absolutem Tetrahydrofuran gearbeitet. Auch hier ergaben sich nach der üblichen Aufarbeitung 0.42 g Anthracen 47, Schmp.: $213 - 215^\circ$, sowie 1.12 g eines bei $155 - 270^\circ$ schmelzenden Produktes, das sich ebenfalls dünnschichtchromatographisch als Gemisch von Anthracen 47 mit wenig 9-Jod-anthracen 49 erwies.

c) 17.8 g (0.1 Mol) Anthracen 47 wurden analog zu ⁸⁸⁾ mit 50 ml Eisessig, 10 ml Wasser, 1.5 ml konzentrierter Schwefelsäure, 12.7 g (0.1 Mol) Jod, 4.1 g (0.02 Mol) Jodsäure und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Die Mischung wurde unter starkem Rühren 24 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde auf Wasser gegossen, mit Benzol extrahiert und die organische Phase mehrmals mit Bisulfitlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und dem Abziehen des Benzols hinterblieben 15,2 g einer gelblichweißen Verbindung vom Schmp. $205 - 210^\circ$, die sich dünnschichtchromatographisch als Anthracen 47 erwies.

d) 1.78 g (10 mMol) Anthracen 47, 1.27 g (10 mMol) Jod, 1.5 g HgO und 50 ml Benzol wurden unter Rühren 36 Stunden gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1.3 g eines Produktes vom Schmp. $212 - 215^\circ$. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte, daß es sich um 47 handelte.

e) 1.78 g (10 mMol) Anthracen 47, 1.62 g (10 mMol) Jodmonochlorid, 3 g Zinkchlorid und 50 ml Eisessig wurden 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Da eine dünnschichtchromatographische Probe nur unumgesetztes 47 an-

zeigte, wurden weitere 48 Stunden gekocht. Auch hier ergab das Dünnschichtchromatogramm nur Ausgangsprodukt 47.

25. 3-Anthryl-acetylaceton 14

12.85 g (50 mMol) 9-Brom-anthracen 48, 5.85 g (10 mMol) Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 und 75 g aktiviertes Kupferpulver wurden analog zu Versuch 13a) umgesetzt.

Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich 8.2 g braunschwarzes Rohprodukt, das mit Benzol an Kieselgel (< 0.08 mm) chromatographiert wurde.

Als erste Fraktion wurden 6.92 g 9-Brom-anthracen 48 (54 %) zurückgewonnen, Schmp. $95 - 98^{\circ}$. Die genauere dünnschichtchromatographische Untersuchung ergab, daß sich auch etwas Anthracen 47 gebildet hatte. Es konnte jedoch kein 9.9'-Bianthryl 19 nachgewiesen werden. Die zweite Zone bestand aus 650 mg 3-Anthryl-acetylaceton 14, daraus ergaben sich nach Sublimation bei $150^{\circ} / 12$ mm:

590 mg 14 (7.1 %), Schmp.: $171 - 175^{\circ}$.

Zur Analyse wurde noch mehrmals bei $150^{\circ} / 12$ mm sublimiert.

Schmp.: 182° .

$C_{19}H_{16}O_2$ (276.32):

Ber.: C 82.58 H 5.84

Gef.: C 82.36 H 5.76

Mol.-Gewicht: 276 (massenspektrometrisch).

NMR ($CDCl_3$): $\delta = s$ 17.22 (1); s 8.51 (1); m 8.17 - 7.84 [7.94^+ , 7.89^+] (4);
m 7.66 - 7.33 [7.55^+] (4); s 1.60 (6) ppm.

NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = s$ 15.87 (1); s 8.17 (1); m 7.77 - 7.46 [7.60^+ , 7.50^+] (4);
m 7.35 - 6.95 [7.18^+] (4); s 1.45 (6) ppm.

IR (KBr): 3075, 3048, 2923, 2852, 1600 (breit), 1435, 1378, 1283, 1256,
1246, 1005, 908, 880, 841, 789, 738, 732 cm^{-1} .

26. Bis-(3-anthryl-acetylaceton)-kupfer(II) 14a

138 mg (0.5 mMol) 14 lieferten wie bei 1a nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol /n-Hexan 64.5 mg (42 %) grüner Kristalle 14a, Schmp.: 315°.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol /n-Hexan umkristallisiert.

Schmp.: 316°.

$C_{38}H_{30}O_4Cu$ (614.20):

Ber.: C 74.30 H 4.93

Gef.: C 73.69 H 4.88

IR (KBr): 3075, 3053, 2966, 2925, 1663, 1617, 1565, 1435, 1417, 1365, 1356, 1340, 1285, 1177, 1129, 1006, 913, 885, 843, 802, 790, 733 cm^{-1} .

27. Bis-(3-anthryl-acetylaceton)-beryllium 14b

Aus 138 mg (0.5 mMol) 14 ergaben sich analog zu 1b nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol /n-Hexan 77 mg (34 %) farbloser Kristalle von 14b, Schmp.: 362°.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol /n-Hexan umkristallisiert.

Schmp.: 364°.

$C_{38}H_{30}O_4Be$ (559.67):

Ber.: C 81.55 H 5.40

Gef.: C 81.16 H 5.47

NMR ($CDCl_3$): δ = s 8.56 (1); m 8.31 - 7.91 [8.11^+ , 7.99^+] (4); m 7.66 - 7.35 [7.58^+] (4); s 1.73 (6) ppm.

IR (KBr): 3088, 3073, 3054, 3035, 1619, 1569, 1448, 1364, 1295, 1183, 1130, 1006, 913, 887, 839, 792, 734, 729, 673 cm^{-1} .

28. Bis-(3-anthryl-acetylaceton)-palladium 14c

wurde wie 1c aus 14 und Palladium(II)-chlorid hergestellt.

Aus 138 mg (0.5 mMol) 14 konnten so 42 mg 14c (26 %) nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol /n-Hexan in Form gelber Kristalle gewonnen werden. Zers. P.: $> 250^{\circ}$.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol /n-Hexan umkristallisiert.

Zers. P.: $> 250^{\circ}$.

$C_{38}H_{30}O_4 Pd$ (657.06):	Ber.:	C 69.46	H. 4.60
	Gef.:	C 68.68	H 4.69

NMR ($CDCl_3$): $\delta = s$ 8.50 (1); m 8.21 - 7.84 [8.06^+ , 7.98^+] (4);
m 7.67 - 7.30 [7.58^+] (4); s 1.60 (6) ppm.

IR (KBr): 3052, 3028, 2960, 2925, 1618, 1550, 1432, 1413, 1352, 1330,
1279, 1178, 1129, 1005, 910, 886, 843, 788, 732, 635 cm^{-1} .

29. (3-Anthryl-acetylaceton)-lithium 14d

wurde durch Einwirken von $LiOCH_3$ auf 14 wie 13f dargestellt.

Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich aus 138 mg (0.5 mMol) 14
102 mg 14d (72 %) als farbloses Pulver.

$C_{19}H_{15}O_2 Li$ (282.27):	Ber.:	C 80.85	H 5.36
	Gef.:	C 79.47	H 5.21

NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = s$ 8.51 (1); m 8.35 - 7.95 [8.16^+ , 8.03^+] (4);
m 7.66 - 7.35 [7.58^+] (4); s 1.20 (6) ppm.

IR (KBr): 3052, 3036, 2919, 1623, 1593, 1445, 1376, 1333, 1279, 1198,
1175, 1156, 1127, 1021, 1005, 913, 877, 839, 799, 790, 730 cm^{-1} .

30. (3-Anthryl-acetylaceton)-kalium 14e

Aus 138 mg (0.5 mMol) 14 und KOCH_3 analog zu 13h ergaben sich nach der üblichen Aufarbeitung 118 mg 14e (75 %) als leicht rosa gefärbtes Pulver.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{K}$ (314.43):

Ber.: C 72.58 H 4.81

Gef.: C 72.22 H 4.65

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ = s 7.82 (1); m 7.73 - 7.36 [7.48^+ , 7.41^+] (4);
m 7.08 - 6.80 [6.98^+] (4); s 1.57 (6) ppm.

IR (KBr): 3050, 3025, 2916, 1619, 1588, 1433, 1372, 1326, 1236, 1168,
1153, 1120, 1004, 910, ~~879~~, 840, 790, 732 cm^{-1} .

31. 9-Phenyl-anthracen 17

wurde nach F. Krollpfeiffer, F. Brauscheid⁶⁴⁾ in 28 %iger Ausbeute aus Anthron 50 und Phenylmagnesiumbromid 51a hergestellt. Schmp.: 150 - 152° (Lit.⁶⁴⁾: 151 - 152°).

NMR (CDCl_3): δ = s 7.92 (1); d 7.64 - 7.36 [7.55^+] (2); m 7.34 - 6.67 [$\sim 7.10^+$] (11) ppm.

IR (KBr): 3046, 1620, 1594, 1441, 1355, 1008, 929, 873, 848, 783,
750, 734, 698, 634, 605 cm^{-1} .

32. 9-Mesityl-anthracen 18

1.8 g (75 mg Atome) Mg-späne und 14.9 g (75 mMol) 2-Brom-mesitylen⁹⁴⁾ 41 wurden in 50 ml abs. THF zur entsprechenden Grignardverbindung 41a umgesetzt. Unter kräftigem Rühren wurde dann eine Suspension von 4.85 g (25 mMol) Anthron 50 in 50 ml abs. THF innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung eine halbe Stunde gekocht, dann

das THF abdestilliert und der Rückstand weitere acht Stunden auf 150° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen mit 2 n H₂SO₄ unter Eiskühlung zersetzt, es wurde mehrmals mit Benzol extrahiert. Nach Neutralisation der vereinigten organischen Phasen mit Bikarbonatlösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Benzols am Rotavapor wurde der Rückstand mit Petroläther (60 - 70°) an Kieselgel S chromatographiert.

Als erste feste Fraktion erhielt man 140 mg Bimesityl 16, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 129 mg 16 (1.5 %) vom Schmp. 101 - 102° ergab.

Die zweite feste Fraktion bestand aus 280 mg 9-Mesityl-anthracen 18, das nach Umkristallisieren aus Eisessig 230 mg 18 (3.1 %) lieferte, Schmp.: 162 - 163°.

Zur Analyse wurde im HV bei 150° sublimiert.

Schmp.: 163°.

C ₂₃ H ₂₀ (296.39):	Ber.:	C 93.20	H 6.80
	Gef.:	C 92.93	H 6.78

Mol.-Gewicht: 296 (massenspektrometrisch).

NMR (CDCl₃): δ = s 8.45 (1); d 8.11 - 7.84 [8.02⁺] (2);
m 7.60 - 7.17 [7.32⁺] (6); s 7.02 (2); s 2.46 (3);
s 1.68 (6) ppm.

IR (KBr): 3082, 3046, 2909, 2850, 1624, 1610, 1456, 1442, 1376,
1350, 1192, 1007, 918, 881, 853, 840, 789, 728, 645 cm⁻¹.

Der obere Teil der Kieselgelsäule wurde mit Benzol extrahiert; nach Abziehen des Benzols und Umkristallisieren des Rückstandes aus Eisessig ergaben sich 3.4 g Anthron 50 (70 %), Schmp.: 152 - 155°.

33. 9.9'-Bianthryl 19

erhielt man in 22 %iger Ausbeute durch Umsetzen von Anthron 50 mit Zinkpulver in einem Eisessig-Salzsäuregemisch⁶⁵⁾. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol ergab sich ein Schmp. von 312 - 314° (Lit.⁶⁵⁾ > 360°).

NMR (CDCl₃): δ = s 8.69(2); d 8.27 - 8.07 [8.20⁺] (4);
m 7.61 - 7.06 [7.10⁺] (12) ppm.

IR (KBr): 3074, 3047, 2915, 2848, 1623, 1515, 1441, 1318, 1007, 903,
887, 780, 731, 727 cm⁻¹.

34. 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53

Die Reaktion von o-Xylol 52 mit Methylenchlorid in Gegenwart von AlCl₃⁶⁶⁾ lieferte 53 in 19 %iger Ausbeute, Schmp.: 297 - 299° (Lit.⁶⁶⁾; 299°).

NMR (CDCl₃): δ = s 8.08 (2); s 7.64 (4); s 2.46 (12) ppm.

IR (KBr): 3003, 2978, 2935, 2908, 1635, 1455, 1371, 1288, 1262, 1197,
1105, 1026, 1000, 912, 902, 897, 831 cm⁻¹.

35. 2.3.6.7-Tetramethyl-anthrachinon 54

erhielt man nach⁶⁶⁾ in 96 %iger Ausbeute durch Behandeln von 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53 mit CrO₃ in Eisessig; Schmp.: 322 - 323° (Lit.⁶⁶⁾; 326°).

IR (KBr): 3045, 2975, 2944, 2919, 1667, 1591, 1553, 1450, 1376,
1353, 1325, 1301, 1197, 1028, 968, 927, 908, 740,
717, 693 cm⁻¹.

36. 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55

Die dunkelrote Lösung von 2.64 g (10 mMol) 2.3.6.7-Tetramethyl-anthrachinon 54 in 30 ml konzentrierter Schwefelsäure wurde unter kräftigem Rühren derart (Dauer: 1.5 Stunden) mit 0.75 g Aluminiumpulver versetzt, daß sich stetig SO_2 entwickelte, die Temperatur der Reaktionsmischung jedoch 40° nicht überschritt. Nach Beendigung der Zugabe wurden weitere drei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag der Lösung von rot nach gelb eintrat. Dann wurde die Mischung auf Eis gegossen, abgesaugt, nacheinander mit 2 n HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Anisol umkristallisiert. Ausbeute an fast farblosen Kristallen: 1.69 g 55 (72 %), Schmp. $270 - 272^\circ$ (Lit. ⁶⁶): 271°).

Zur Analyse wurde im HV bei 250° sublimiert.
Schmp.: $272 - 273^\circ$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (250.32):

Ber.: C 86.36 H 7.25

Gef.: C 86.26 H 7.20

NMR (CDCl_3): $\delta = s$ 8.10 (2); s 7.22 (2); s 4.18 (2); s 2.35 (12) ppm.

IR (KBr): 3017, 2979, 2948, 2925, 2816, 1651, 1608, 1458, 1422, 1335, 1267, 1120, 1031, 1008, 922, 912, 773, 719 cm^{-1} .

37. 2.3.6.7-Tetramethyl-9-phenyl-anthracen 57

Zu einer aus 720 mg (30 mg Atome) Mg-spänen und 4.71 (30 mMol) Brombenzol 51 in 30 ml abs. THF hergestellten Grignardverbindung 51a wurde unter Rühren eine Suspension von 2.50 g (10 mMol) 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55 in 20 ml abs. THF zugegeben. Nach einstündigem Kochen wurde das THF abdestilliert und der Rückstand drei Stunden auf 150° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe Versuch 32) wurde mit Petroläther ($60 - 70^\circ$) an Kieselgel S chromatographiert.

Die erste Zone ergab 175 mg Biphenyl 56 (8 %), Schmp.: 65 - 68°.

Als zweite Zone wurden 645 mg 2.3.6.7-Tetramethyl-9-phenyl-anthracen 57 isoliert, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 489 mg 57 (16 %) in Form farbloser Kristalle lieferten. Schmp.: 232 - 235°.

Zur Analyse wurde im HV bei 220° sublimiert.

Schmp.: 237 - 238°.

$C_{24}H_{22}$ (310.42):

Ber.: C 92.86 H 7.14

Gef.: C 92.80 H 7.10

Mol.-Gewicht: 310 (massenspektrometrisch).

NMR ($CDCl_3$): δ = s 8.20 (1); s 7.73 (2); m 7.65 - 7.40 (5);
s 7.35 (2); s 2.42 (6); s 2.30 (6) ppm.

IR (KBr): 3052, 2976, 2919, 1604, 1465, 1446, 1375, 1348, 1024,
1015, 909, 876, 773, 728, 698 cm^{-1} .

Der obere Teil der Kieselgelsäule wurde mit Benzol im Heißeextraktor behandelt und ergab nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Anisol 1.6 g 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55 (64 %), Schmp.: 268 - 272°.

38. 2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen 58

Mesitylmagnesiumbromid 41a wurde aus 720 mg (30 mg Atome) Mg-spänen und 5.94 g (30 mMol) 2-Brom-mesitylen 41 in 30 ml abs. THF hergestellt. Hinzugegeben wurde tropfenweise eine Suspension von 2.50 g (10 mMol) 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55 in 20 ml abs. THF. Nach einstündigem Kochen wurde das THF abdestilliert und der Rückstand drei Stunden auf 250° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe Versuch 32) wurde mit Petroläther (60 - 70°) an Kieselgel (< 0.08 mm) chromatographiert.

Die erste Zone bestand aus 2.06 g Mesitylen 46 (58 %), n_D^{20} : 1.4958 (Lit.: 1.4967).

Die zweite Zone lieferte nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 63 mg Bimesityl 16 (5 %).

Die dritte Zone ergab 15.2 mg Rohprodukt, das auf einer präparativen Dünnschichtplatte mit n-Hexan /Benzol (9 : 1) in seine beiden Bestandteile zerlegt werden konnte. Die schneller wandernde Zone lieferte nach Extraktion mit Benzol, Einengen und Sublimieren im HV bei 200° 5.7 mg 2.3.6.7-Tetramethyl-9-mesityl-anthracen 58 (1.6 %), Schmp.: 225 - 228°. Zur Analyse wurde nochmals im HV bei 200° sublimiert.
Schmp.: 228 - 229°.

$C_{27}H_{28}$ (352.49):	Ber.:	C 91.99	H 8.01
	Gef.:	C 91.65	H 7.63

Mol.-Gewicht: 352 (massenspektrometrisch).

NMR ($CDCl_3$): δ = s 8.24 (1); s 7.79 (2); s 7.14 (2); s 7.09 (2);
s 2.47 (9); s 2.30 (6); s 1.72 (6) ppm.

IR (KBr): 3002, 2968, 2937, 2915, 2850, 1610, 1461, 1377, 1089, 1025,
1001, 889, 876, 849 cm^{-1} .

Die langsam wandernde Zone auf der präparativen Dünnschichtplatte lieferte nach dem Extrahieren mit Benzol und Abziehen des Lösungsmittels 3.2 mg 2.2'.3.3'.6.6'.7.7'.9.9'-Octamethyl-9.9'-bianthryl 59 (0.7 %), identifiziert durch den Schmelzpunkt (360°) und durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit dem nach Versuch 39) hergestellten 59.

Der obere Teil der Kieselgelsäule wurde mit Benzol extrahiert und lieferte 1.9 g 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55 (76 %) zurück, Schmp.: 265 - 270°.

39. 2.2'.3.3'.6.6'.7.7'-Octamethyl-9.9'-bianthryl 59

1 g (4 mMol) 2.3.6.7-Tetramethyl-anthron 55 wurden in Analogie zu ⁶⁵⁾ mit 4 g Zinkpulver in 10 ml siedendem Eisessig suspendiert. Zu der kräftig gerührten Reaktionsmischung wurden dann innerhalb von 15 Minuten 4 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurden weitere 30 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Niederschlag nacheinander mit 2 n Essigsäure, 2 n Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Exsikkator ergaben sich 402 mg eines gelblich-weißen Rohproduktes. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigte, daß es sich um ein Gemisch von 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53 und dem gesuchten 59 handeln mußte.

Die Trennung der beiden Substanzen gelang durch Sublimation im HV bei 250°. Es sublimierten über 143 mg 53 (16 %), Schmp.: 296 - 298° (Lit. ⁶⁶⁾: 299°), identifiziert durch Mischschmelzpunkt und dünnschichtchromatographisches Verhalten.

Der Rückstand der Sublimation wurde zur Reinigung mit Benzol an Kieselgel S chromatographiert und lieferte nach dem Umkristallisieren aus Xylol 113 mg 59 (12 %), Schmp.: 360°.

Zur Analyse wurde nochmals aus Xylol umkristallisiert.

Schmp.: 362°.

$C_{36}H_{34}$ (466.63):	Ber.:	C 92.66	H 7.34
	Gef.:	C 92.53	H 7.54

Mol.-Gewicht: 466 (massenspektrometrisch).

NMR ($CDCl_3$): δ = s 8.40 (2); s 7.90 (4); s 6.80 (4); s 2.43 (12);
s 2.05 (12) ppm.

IR (KBr): 3039, 3001, 2965, 2912, 1646, 1464, 1457, 1377, 1289,
1113, 1025, 1003, 897, 889, 871, 833, 635 cm^{-1} .

40. 3.6-Dimethyl-phthalsäureanhydrid 63

wurde nach M.S. Newman, B.T. Lord⁶⁷⁾ in 35 %iger Ausbeute durch eine Diels-Alder-Reaktion von 2.5-Dimethylfuran 60 mit Maleinsäureanhydrid 61 und Dehydratation des entstandenen Adduktes 62 durch Schwefelsäure erhalten. Schmp.: 142 - 143° (Lit.⁶⁷⁾: 142 - 143°).

NMR (CDCl₃): δ = s 7.58 (2); s 2.67 (6) ppm.

IR (KBr): 3070, 2964, 2929, 1840, 1762, 1494, 1336, 1330, 1247, 1241, 1184, 1022, 905, 888, 844, 746, 635 cm⁻¹.

41. 3.6-Dimethyl-2(2.5-dimethylbenzoyl)-benzoesäure 65

Die aus Brom-p-xylol⁶⁸⁾ hergestellte Grignardverbindung 64 wurde mit 3.6-Dimethyl-phthalsäureanhydrid 63 nach W. Carruthers⁶⁹⁾ umgesetzt und lieferte 65 in 34 %iger Ausbeute. Schmp.: 170 - 172° (Lit.⁶⁹⁾: 171 - 173°).

IR (KBr): 3414, 3030, 2967, 2928, 2867, 1733, 1580, 1498, 1416, 1325, 1264, 1254, 1233, 1189, 1163, 1145, 1034, 936, 907, 890, 878, 847, 811, 792, 738, 666 cm⁻¹.

IR (CCl₄): 3571, 3022, 2971, 2926, 2865, 1774 cm⁻¹.

42. 1.4.5.8-Tetramethyl-anthrachinon 66

14.1 g (50 mMol) 3.6-Dimethyl-2(2.5-dimethylbenzoyl)-benzoesäure 65 wurden in 150 ml konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden bei 100° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, der entstandene Niederschlag von 66 wurde abgesaugt und nacheinander mit Wasser, 2 n NaOH und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator und Umkristallisieren aus Eisessig ergaben sich 11.7 g (89 %) gelblichweißer,

fasriger Nadeln von 66, Schmp.: 257 - 259° (Lit.⁷¹⁾: 258 - 260°).

NMR (CDCl₃): δ = s 7.36 (4); s 2.67 (12) ppm.

IR (KBr): 3051, 2966, 2928, 2853, 1662, 1562, 1380, 1322, 1315, 1245, 1179, 1134, 1035, 924, 821, 807, 760 cm⁻¹.

43. 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracen 67

a) 67 wurde nach E. Clar⁷⁰⁾ durch Zinkstaubschmelze aus 1.4.5.8-Tetramethyl-anthrachinon 66 hergestellt. Dazu wurde ein Gemisch von 5.28 g (20 mMol) 66, 20 g Zinkstaub, 20 g Natriumchlorid und 40 g schwach feuchtem Zinkchlorid in einem zugeschmolzenen Gefäß drei Stunden auf 280° erhitzt. Das Rohprodukt wurde dann mit Benzol im Heißeextraktor behandelt. Nach Trocknen der Benzollösung über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde der Rückstand mit Cyclohexan an Kieselgel S chromatographiert.

Die erste Zone ergab 1.74 g rohes 67, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin (100 - 140°) 1.51 g 67 (32 %) lieferte, Schmp.: ~~266~~ - 268° (Lit.⁷¹⁾: 270°).

NMR (CDCl₃): δ = s 8.56 (2); s 7.18 (4); s 2.76 (12) ppm.

IR (KBr): 3082, 2968, 2934, 2919, 1609, 1430, 1379, 1186, 1028, 873, 809 cm⁻¹.

b) p-Xylol 68 wurde analog dem o-Xylol⁶⁶⁾ 52 mit Methylenchlorid, AlCl₃ und Tetrachloräthan umgesetzt. Es resultierten jedoch nur braunschwarze teerartige Produkte, die sich weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch Chromatographie mit Petroläther (60 - 70°) an Kieselgel S reinigen ließen.

c) Reaktion von p-Xylol 68 mit Benzaldehyd 69 und AlCl₃ nach B. Ellison, D.H. Hey⁷¹⁾ ergaben nach der Wasserdampfdestillation und mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol / Petroläther (60 - 70°) nur in sehr geringer Ausbeute (2.9 %) ein verunreinigtes 67 vom Schmp. 240 - 245° (Lit.⁷¹⁾: 270°).

d) Die Umsetzung von p-Xylol 68 mit AlCl_3 und Kohlenmonoxid bei 60° und 10 atü Druck im Autoklaven nach E.W. Crandall, C.H. Smith und R.C.Horn⁷²⁾ lieferte nach der Wasserdampfdestillation und der Sublimation des Rückstandes im HV bei 200° lediglich unsauberes 67 vom Schmp. $245 - 250^\circ$ in äußerst geringer Ausbeute (1.4 %).

44. Bromierung von 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracen 67

Die Bromierung wurde in Analogie zur Vorschrift von D.C. Nonhebel⁶²⁾ ausgeführt:

Ein Gemisch von 117 mg (0.5 mMol) 1.4.5.8-Tetramethyl-anthracen 67 und 223 mg (1 mMol) wasserfreiem Kupfer(II)-bromid in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde 12 Stunden unter kräftigem Rühren gekocht. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung einer Probe zeigte, daß neben sehr viel 67 nur wenig 1.4.5.8-Tetramethyl-9-brom-anthracen 70 vorhanden war.

Zur Lösung wurden nochmals 223 mg Kupfer(II)-bromid gegeben und das Kochen der Mischung wurde weitere 24 Stunden fortgesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Einengen des Filtrates ergaben sich 81 mg einer gelblichen Substanz vom Schmp. 228° , die sich dünnschichtchromatographisch als Gemisch von 67 neben wenig 70 erwies.

45. Ullmann-Reaktion von 67/70 mit

Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39

80 mg des aus Versuch 44) gewonnenen Rohproduktes wurden mit 1.17 g (2 mMol) Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 und 5 g aktiviertem Kupferpulver vier Stunden auf 240° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rohproduktes keinerlei Hinweis auf 3-(1.4.5.8-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 71.

46. 2.3.6.7-Tetramethyl-9-brom-anthracen 72

Eine Mischung von 2.34 g (10 mMol) 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53 und 4.46 g (20 mMol) wasserfreiem Kupfer(II)-bromid wurden nach D.C.Nonhebel⁶²⁾ in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter starkem Rühren über Nacht gekocht. Das gebildete Kupfer(I)-bromid wurde heiß abfiltriert, das Filtrat wurde am Rotavapor zur Trockne eingengt. Der Rückstand ergab nach dem Umkristallisieren aus Essigester 2.4 g 2.3.6.7-Tetramethyl-9-brom-anthracen 72 (77 %) als gelbe, flockige Kristalle, Schmp.: 198 - 199°.

Zur Analyse wurde im HV bei 160° sublimiert. Schmp.: 199 - 200°.

Elementaranalyse und Massenspektrum zeigten, daß 72 mit 8 % 2.3.6.7-Tetramethyl-9.10-dibrom-anthracen 73 verunreinigt war.

Ber. (für <u>72</u> mit 8 % <u>73</u>):	C 67.91	H 5.36	Br 26.73
Gef.:	C 67.87	H 5.33	Br 26.80

Zur weiteren Reinigung von 72 wurde eine kleine Probe auf einer präparativen Dünnschichtplatte mit n-Hexan vom schneller wandernden 73 getrennt.

Sublimation im HV bei 160° lieferte ein gelbes 72 vom Schmp. 207°.

$C_{18}H_{17}Br$ (313.23):	Ber.:	C 69.02	H 5.47	Br 25.51
	Gef.:	C 69.32	H 5.50	Br 25.30

Mol.-Gewicht: 313 (massenspektrometrisch).

NMR ($CDCl_3$): δ = s 8.15 (2); s 8.03 (1); s 7.60 (2); s 2.47 (6);
s 2.43 (6) ppm.

IR (KBr): 3040, 3004, 2969, 2940, 2913, 2876, 1639, 1456,
1443, 1275, 1266, 1204, 1109, 1029, 1001, 893,
865, 658 cm^{-1} .

47. Ullmann-Reaktion von 2.3.6.7-Tetramethyl-9-brom-anthracen 72
mit Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39

1.57 g (5 mMol) 2.3.6.7-Tetramethyl-9-brom-anthracen 72, 5.85 g (10 mMol) Tris-(3-brom-acetylaceton)-chrom(III) 39 und 20 g aktiviertes Kupferpulver wurden vier Stunden auf 240° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rohproduktes lediglich Hinweise auf das Ausgangsprodukt 72 neben etwas 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen 53, nicht jedoch auf 3-(2.3.6.7-Tetramethyl-anthryl)-acetylaceton 74.

C. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H. Junge, H. Musso
Spectrochimica Acta (Amsterdam) 24A, 1219 (1968)
- 2) H. Musso, H. Junge
Chem. Ber. 101, 801 (1968)
- 3) E.C. Lingafelter, R.L. Braun
J. Amer. chem. Soc. 88, 2951 (1966)
- 4) M. Calvin, K.W. Wilson
J. Amer. chem. Soc. 67, 2003 (1945)
- 5) R.W. Kluiber
J. Amer. chem. Soc. 82, 4839 (1960)
- 6) J.P. Collman, R.A. Moss, H. Maltz, C.C. Heindel
J. Amer. chem. Soc. 83, 531 (1961)
- 7) R.W. Kluiber
J. Amer. chem. Soc. 83, 3030 (1961)
- 8) J.P. Collman, R.L. Marshall, W.L. Young, S.D. Goldby
Inorg. Chemistry 1, 704 (1962)
- 9) J.P. Collman, R.L. Marshall, W.L. Young, S.T. Sears jr.
J. org. Chemistry 28, 1449 (1963)
- 10) R.H. Barker, J.P. Collman, R.L. Marshall
J. org. Chemistry 29, 3216 (1964)
- 11) A. Kasahara, K. Uji- Ie, K. Tamaka
Bull. chem. Soc. (Japan) 39, 2227 (1966)
- 12) Y. Nakamura, S. Kawaguchi
Bull. chem. Soc. (Japan) 40, 1179 (1967)
- 13) Y. Nakamura, M. Hirata, S. Kawaguchi
Bull. chem. Soc. (Japan) 40, 2572 (1967)
- 14) P.R. Singh, R. Sachai
Austral. J. Chemistry 20, 639 (1967)
- 15) P.C. Doolan, P.H. Gore
J. chem. Soc. (London) 1967 C, 211

- 16) T. Sasaki, K. Kanematsu, G. Kinoshita
J. org. Chemistry 33, 680 (1968)
- 17) D.M.G. Lloyd, D.R. Marshall
Chemistry and Industry (London) 1964, 1760
- 18) H.J. Dauben, J.D. Wilson, J.L. Laity
J. Amer. chem. Soc. 90, 811 (1968)
- 19) R.J. Abraham, W.A. Thomas
J. chem. Soc. (London) 1966 B, 127
- 20) J.A. Pople
J. chem. Physics 24, 1111 (1956)
- 21) J.A. Elvidge, L.M. Jackman
J. chem. Soc. (London) 1961, 859
- 22) J.A. Pople
J. Mol. Physics 1, 175 (1958)
- 23) H.J. Bernstein, W.G. Schneider, J.A. Pople
Proc. roy. Soc. (London) A 236, 515 (1957)
- 24) J.S. Waugh, R.W. Fessenden
J. Amer. chem. Soc. 79, 846 (1956)
- 25) C.E. Johnson, F.A. Bovey
J. chem. Physics 29, 1012 (1958)
- 26) J.I. Musher
J. chem. Physics 43, 4081 (1965)
- 27) J.I. Musher
J. chem. Physics 46, 1219 (1967)
- 28) J.M. Gaidis, R. West
J. chem Physics 46, 1218 (1967)
- 29) D.J. Wilson, V. Bockelheide, R.W. Griffin jr.
J. Amer. chem. Soc. 82, 6302 (1960)
- 30) L.M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D.A. Ben-Efraim,
Y. Gaomi, R. Wolovsky, A.A. Borthner-By
J. Amer. chem. Soc. 84, 4307 (1962)

- 31) E. Vogel, H.D. Roth
Angew. Chemie 76, 145 (1964)
- 32) W. Grimme, H. Hoffmann, E. Vogel
Angew. Chemie 77, 348 (1965)
- 33) V. Bockelheide, J.B. Philipps
J. Amer. chem. Soc. 89, 1895 (1967)
- 34) B.P. Dailey
J. chem. Physics 41, 2304 (1964)
- 35) J.A. Pople
J. chem. Physics 41, 2559 (1964)
- 36) F.A. Ferguson, J.A. Pople
J. chem. Physics 42, 1560 (1965)
- 37) H.P. Figey
Tetrahedron Letters (London) 1966, 4625
- 38) J.P. Collman, R.L. Marshall, W.L. Young
Chemistry and Industry (London) 1962, 1380
- 39) W.L. Young
Diss. Abstracts 26 B, 1358 (1965)
- 40) R.C. Fay, T.S. Piper
J. Amer. chem. Soc. 84, 2303 (1962)
- 41) R.C. Fay, T.S. Piper
J. Amer. chem. Soc. 85, 500 (1963)
- 42) R.E. Hester
Chemistry and Industry (London) 1963, 1397
- 43) R. Breslow, H. Höver
J. Amer. chem. Soc. 82, 2644 (1960)
- 44) G.A. Olah, E.B. Baker, J.C. Evans, W.S. Tolgyesi,
J.S. McIntyre, I.J. Bestien
J. Amer. chem. Soc. 86, 1360 (1964)
- 45) R.H. Holm, F.A. Cotton
J. Amer. chem. Soc. 80, 5658 (1958)

- 46) J.A.S. Smith, J.D. Thwaites
Disc. Faraday Soc. 34, 143 (1962)
- 47) A.J. Carty, D.G. Tuck, E. Bullock
Canadian J. Chemistry 43, 2559 (1965)
- 48) D.P. Craig, G. Doggett
J. chem.Soc. (London) 1963, 4189
- 49) M.M. Mc Grady, R.S. Tobias
J. Amer. chem. Soc. 87, 1909 (1965)
- 50) R.G. Linck, R.E. Sievers
Inorg. Chemistry 5, 806 (1966)
- 51) J.A.S. Smith, E.J. Wilkins
J. chem. Soc. (London) 1966 A, 1749
- 52) R.C. Fay, N. Serpone
J. Amer. chem. Soc. 90, 5701 (1968)
- 53) J.W. Carmichael, L.K. Steinrauf, R.L. Belford
J. chem. Physics 43, 3959 (1965)
- 54) H.A. Staab
Einführung in die theoretische organische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 80, 101
- 55) M. Kuhr
Diplomarbeit, Marburg (1967)
- 56) C.R. Hauser, R.M. Manyik
J. org. Chemistry 18, 588 (1953)
- 57) C.R. Hauser, F.W. Swamer, J.T. Adams
Org. Reactions VIII, 59 (1954)
- 58) E.L. Alpen, W.D. Kumler
J. Amer. chem. Soc. 72, 4558 (1950)
- 59) R.C. Fuson, N. Rabjohn
J. org. Chemistry 9, 187 (1944)
- 60) S.S. Joshi, I.R. Gambhir
J. Amer. chem. Soc. 78, 2222 (1956)

- 61) R.A. Abramovitch, J.G. Sacha
Tetrahedron (London) 21, 3297 (1965)
- 62) D.C. Nonhebel
J. chem. Soc. (London) 1963, 1218
- 63) W.E. Bachmann, M.C. Kloetzel
J. org. Chemistry 3, 85 (1938)
- 64) F. Krollpfeiffer, F. Brauscheid
Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1617 (1923)
- 65) E.d.B. Barnett, M.A. Matthews
J. chem. Soc. (London) 123, 390 (1923)
- 66) E.d.B. Barnett, N.F. Goodway, J.W. Watson
Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1887 (1933)
- 67) M.S. Newman, B.T. Lord
J. Amer. chem. Soc. 66, 733 (1944)
- 68) E.E. Burgoyne, T.G. Klose, D.K. Watson
J. org. Chemistry 20, 1511 (1955)
- 69) W. Carruthers
J. chem. Soc. (London) 1963, 5551
- 70) E. Clar
Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1645 (1939)
- 71) H. Ellison, D.H. Hey
J. chem. Soc. (London) 1938, 1852
- 72) E.W. Crandall, C.H. Smith, R.C. Horn
J. org. Chemistry 25, 329 (1960)
- 73) L.J. Bellamy
Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution
D. Steinkopf - Verlag (Darmstadt), S. 109 (1966)
- 74) H. Junge
Dissertation, Marburg (1966)
- 75) R.P. Dryden, A. Winston
J. phys. Chemistry 62, 635 (1958)
- 76) J.H. Bowie, D.H. Williams, S.-O. Lawesson, G. Schroll
J. org. Chemistry 31, 1384 (1966)

- 77) A.E. Martell
Stability Constants of Metal - Ion Complexes
The chem. Soc. (London) 1964, 443, 700
- 78) N. Jonathan, S. Gordon, B.P. Dailey
J. chem. Physics 36, 2443 (1962)
- 79) P.L. Corio
Chem. Reviews 60, 395 (1960)
- 80) L. Claisen
Annalen d. Chemie 277, 170 (1893)
- 81) A. Arch, R.C. Young
Inorg. Synth. II, 17 (1946)
- 82) A.A. Grinberg, L.K. Simonova
Zhur. Priklad. Khim. 26, 880 (1953)
Chem. Abstracts 47, 11060g (1953)
- 83) R.C. Young
Inorg. Synth. II, 25 (1946)
- 84) G.T. Morgan, H.D.K. Drew, C.R. Porter
Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 341 (1925)
- 85) Y. Murakami, K. Nakamura, H. Uchida, Y. Kanaoka
Inorg. chim. acta 2, 133 (1968)
- 86) C.R. Hauser, D.F. Tavares, Wm. I.O' Sullivan
J. org. Chemistry 27, 1251 (1962)
- 87) W.C. Fernelius, J.E. Blanch
Inorg. Synth. V, 130 (1957)
- 88) H.O. Wirth, O. Königstein, W. Kern
Annalen d. Chemie 634, 98 (1960)
- 89) P. Kowacic, Chisung Wu
J. org. Chemistry 26, 759 (1961)
- 90) W.C. Fernelius, B.E. Bryant
Inorg. Synth. V, 188 (1957)

- 91) R. West, R. Riley
J. inorg. and nucl. Chemistry 5, 295 (1958)
- 92) C.E. Castro, L.J. Andrews, R.M. Keefer
J. Amer. chem. Soc. 80, 2322 (1958)
- 93) O.L. Wright, L.E. Mura
J. chem. Education 43, 150 (1966)
- 94) L.I. Smith, R. Adams
Org. Synth. XI, 24 (1931)

Lebenslauf

Am 12. Juli 1940 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Theo Kuhr und seiner Ehefrau Else, geb. Knust, in Bremen geboren.

Vom April 1947 bis März 1953 besuchte ich in Bremen die Volksschule, dann vom April 1953 an das Gymnasium in Bremen, wo ich im Februar 1960 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend leistete ich meinen einjährigen Grundwehrdienst bei der Bundeswehr ab.

Im Sommersemester 1961 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität in Marburg, machte im Oktober 1963 das Vordiplom und legte im Dezember 1965 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso arbeitete ich vom Januar 1966 bis Januar 1967 an meiner Diplomarbeit über das Thema "Reaktionen des Mesityl-acetons". Die vorliegende Dissertation stand ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso.

